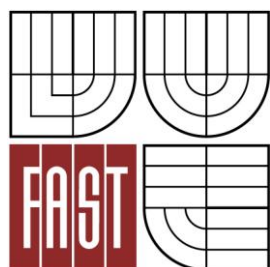




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STAVEBNÍ
ÚSTAV TECHNOLOGIE STAVEBNÍCH HMOT A DÍLCŮ
FACULTY OF CIVIL ENGINEERING
INSTITUTE OF TECHNOLOGY OF BUILDING MATERIALS AND COMPONENTS

PRŮMYSLOVÉ VYUŽITÍ VEDLEJŠÍCH ENERGETICKÝCH PRODUKTŮ

INDUSTRIAL UTILIZATION OF SECONDARY ENERGETIC PRODUCTS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

SABINA VÖRÖŠOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

doc. Ing. KAREL KULÍSEK, CSc.

BRNO 2014



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ FAKULTA STAVEBNÍ

Studijní program	B3607 Stavební inženýrství
Typ studijního programu	Bakalářský studijní program s prezenční formou studia
Studijní obor	3607R020 Stavebně materiálové inženýrství
Pracoviště	Ústav technologie stavebních hmot a dílců

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Student	Sabina Vöröšová
Název	Průmyslové využití vedlejších energetických produktů
Vedoucí bakalářské práce	doc. Ing. Karel Kulísek, CSc.
Datum zadání bakalářské práce	30. 11. 2013
Datum odevzdání bakalářské práce	30. 5. 2014
V Brně dne 30. 11. 2013	

.....
prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc., MBA
Vedoucí ústavu

.....
prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc., MBA
Děkan Fakulty stavební VUT

Podklady a literatura

Drochytka, R.: Lehké stavební látky, skriptum VUT FAST 1998

Pytlík, P.: Ekologie ve stavebnictví (Svaz podnikatelů ve stavebnictví v ČR, 1997

ČSN 72 2071 Popílek pro stavební účely - Společná ustanovení, požadavky a metody zkoušení, a navazující řady norem (vydání 2011)

ČSN 72 2080 Fluidní popel a fluidní popílek pro stavební účely – Společná ustanovení, požadavky a metody zkoušení (vydání 2011)

Dílčí zprávy Ústavu THD, příspěvky z konferencí, časopisy.

Legislativa ČR a EU pro využití VEP, Firemní literatura ČEZ.

Zásady pro vypracování

Ve stavebnictví ČR má využívání vedlejších energetických produktů (VEP) dlouholetou tradici, solidní teoretické základy a praktické zkušenosti. Současně narůstá legislativní tlak v rámci EU na ekologické požadavky.

Cílem práce je analyzovat současný stav využívání VEP ve vazbě na ekonomické přínosy a legislativní požadavky a doporučit směry dalšího rozvoje.

1. Teoretická část

- Studium literatury se seznámte s technologií spalovacích procesů v energetických zařízeních, s vlastnostmi jejich produktů a dosavadními postupy jejich využívání.
- Seznamte se s aktuálním stavem legislativních požadavků na ekologické zpracování VEP z energetiky u nás a v EU.

2. Pracovní část

- Zpracujte přehled požadavků na VEP z hlediska jejich fyzikálně chemických vlastností pro technologické způsoby jejich využití, s přihlédnutím k platným technickým normám.
- Posuďte stav využívání VEP z hlediska ekonomických přínosů a z hlediska legislativních požadavků platných v EU, určete silné a slabé stránky, zformuluje předpokládaný trend s ohledem na energetickou koncepci v ČR a EU.

Rozsah práce: 40 - 50 stran

Předepsané přílohy

.....

doc. Ing. Karel Kulísek, CSc.
Vedoucí bakalářské práce

Abstrakt

Bakalářská práce se zabývá využitím vedlejších energetických produktů, které vznikají během spalování uhlí v tepelných elektrárnách. Popisuje technologie jednotlivých spalovacích a odsiřovacích procesů s vlastnostmi jejich produktů a možnostmi jejich průmyslového využití.

Klíčová slova

Vedlejší energetické produkty, spalovací procesy, popílek, škvára, denitrifikace, energosádrovec, REACH

Abstract

The bachelor thesis deals with utilization of secondary energetic products, which are produced during coal combustion in thermal power stations. It describes also combustion and desulfuration processes technology with their products properties and possibilities of their industry utilization.

Keywords

Secondary energetic products, combustion processes, fly ash, cinder, denitrifikation, flue gas desulfurization gypsum (FGD gypsum), REACH

Bibliografická citace VŠKP

Sabina Vöröšová *Průmyslové využití vedlejších energetických produktů*. Brno, 2014. 59 s. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce doc. Ing. Karel Kulísek, CSc.

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje.

V Brně dne 28.5.2014

.....

podpis autora
Sabina Vöröšová

Poděkování

Na tomto místě bych ráda poděkovala vedoucímu mé bakalářské práce doc. Ing. Karlu Kulískovi, CSc. za odborné vedení a cenné rady při zpracování této bakalářské práce.

V Brně 2014

Sabina Vöröšová

Obsah

Úvod	10
Cíl práce	11
A. Teoretická část.....	12
1 Vedlejší energetické produkty	12
2 Spalovací procesy	13
2.1 Charakteristika uhlí.....	13
2.2 Spalování uhlí.....	14
2.3 Spalovací zařízení.....	15
2.3.1 Roštová topeniště	15
2.3.2 Prášková topeniště	15
2.3.3 Fluidní topeniště	16
3 Produkty po spalování	18
3.1 Popílek	18
3.1.1 Mineralogické složení	20
3.1.2 Chemické složení	20
3.1.3 Fyzikální vlastnosti.....	21
3.1.4 Využití popílku ve stavebnictví.....	22
3.2 Škvára	24
4 Technologie pro snižování emisí SO₂ a NO_x	25
4.1 Oxidy Síry SO ₂ , SO ₃	25
4.2 Technologie pro snižování emisí SO ₂	25
4.2.1 Suché metody.....	26
4.2.2 Polosuchá metoda	27
4.2.3 Mokrý metoda.....	28
4.2.4 Energosádrovec.....	31
4.3 Oxidy dusíku NO _x	31
4.4 Technologie pro snižování emisí NO _x	32
4.4.1 Primární opatření	32
4.4.2 Sekundární opatření	33
B. Praktická část.....	36
5 Denitrifikace spalín.....	36

5.1	Srovnání procesu SCR a SNCR.....	36
5.2	Odstranění amoniaku z popílku.....	38
5.3	Popílek po procesu ST	40
6	Legislativní požadavky.....	42
6.1	Legislativní předpisy – stavební výrobek.....	42
6.2	Legislativní předpisy – odpad.....	45
6.3	Legislativní předpisy – chemická látka	46
7	Stav využívání energetických produktů.....	49
7.1	Zhodnocení vedlejších energetických produktů.....	49
7.2	Návrh možností pro vyšší využívání.....	51
7.3	Prognóza vývoje.....	51
7.4	Doporučené směry dalšího vývoje	52
	Seznam použitých zdrojů	54
	Seznam tabulek	58
	Seznam obrázků	59

Úvod

Vedlejší energetické produkty jsou tuhé zbytky, které vznikají během výroby elektrické energie a tepla spalováním uhlí nebo při procesech odsiřování spalin. Vzhledem ke stále zvyšující se průmyslové výrobě se jich ročně vyprodukuje velké množství, proto je snahou je co nejefektivněji využívat.

Vedlejší energetické produkty našly uplatnění především v oblasti stavebního průmyslu. Produkty po spalování uhlí jako je vysokoteplotní popílek, fluidní popílek, fluidní ložový popel nebo škvára lze využít pro výrobu různých druhů betonu, suchých omítkových směsí a tmelů, lehkých a lehčených umělých kameniv, cementu nebo jako materiál do násypů pro silniční a železniční účely.

Fyzikální a chemické vlastnosti produktů se liší v závislosti na kvalitě a druhu uhlí a na technologii spalovacích procesů. Jejich vlastnosti ovlivňují budoucí stavební hmotu nebo výrobek, z toho důvodu je nejdříve nutné prokázat jejich technologickou vhodnost vyhodnocením fyzikálně mechanických vlastností podle platných zákonů a norem.

Druhotné suroviny se používají buď jako částečná nebo úplná náhrada přírodní suroviny, čímž se šetří primární zdroje, kterých je v dnešní době nedostatek nebo se používají s cílem zlepšit výsledné vlastnosti stavební hmoty nebo výrobku. Využití druhotných surovin je tedy přínosné jak z hlediska ekonomického, tak i ekologického.

Během procesu odsiřování spalin metodou mokré vápencové vypírky vzniká vedlejší produkt energosádrovec. Používá se převážně v cementářském průmyslu jako regulátor tuhnutí cementu. Další možné uplatnění je při výrobě různých druhů sádry, sádrokartonových a sádrovláknitých desek nebo jako surovina pro výrobu plniva lepidel, laků a barev. Průmyslově nevyužitý se ukládá ve formě stabilizátu pro rekultivaci krajiny a asanaci odkališť. (12) (20)

Ve své bakalářské práci jsem se zaměřila nejen na vlastnosti a využívání vedlejších energetických produktů, ale rovněž na rozbor problematiky složitosti legislativy a ekologických požadavků, které mnohdy představují větší komplikace pro praktické využití než vlastní ekonomický přínos z jejich využívání a šetrné environmentální likvidace.

Cíl práce

Cílem bakalářské práce je za pomoci odborné literatury popsat technologie jednotlivých spalovacích procesů v různých typech topenišť. Práce uvádí přehled vedlejších produktů vzniklých po spalování s jejich fyzikálně chemickými vlastnostmi a dosavadními postupy jejich využití zejména v oblasti stavebního průmyslu.

Dále je práce zaměřena na technologie pro snižování emisí, zejména SO_x a NO_x, které vznikají během spalovacích procesů v energetických zařízeních při výrobě elektrické nebo tepelné energie. Popisuje princip metod pro odsiřování spalin a srovnává je z hlediska jejich účinnosti.

Práce obsahuje zpracovaný přehled legislativních požadavků, které jsou na vedlejší energetické produkty kladeny. Uvádí legislativní požadavky energetických produktů uváděné na trh jako stavební výrobek a jejich povinnou registraci podle nařízení REACH.

Dalším cílem bylo zhodnotit současný stav využívání zejména v oblasti stavebního průmyslu a určit jejich slabé a silné stránky s návrhem možností pro jejich vyšší využití.

Na základě doporučení vedoucího práce byla v pracovní části rozvedena metodika denitrifikace kouřových plynů, která začala být aktuální např. pro další existenci výroby popílkového pórobetonu v ČR (i v SR), z hlediska toho, že této základní křemičité složky je v receptuře v suché výrobní směsi více než 70% hmotnostních.

A. Teoretická část

1 Vedlejší energetické produkty

Vedlejší energetické produkty lze definovat jako tuhé látky, které vznikají při výrobě elektrické energie spalováním pevných látek a při procesech odsiřování spalin. Jejich produkce je potřebná, neboť využití tuhých odpadů ze spalovacích procesů v tepelných elektrárnách a teplárnách, snižují emise z těchto průmyslových zařízení, šetří primární suroviny, kterých je v dnešní době nedostatek a v neposlední řadě se jejich zužitkováním snižují náklady na jejich zneškodnění. (1)

Produkty ze spalovacích procesů:

- vysokoteplotní popílek,
- fluidní popílek,
- fluidní ložový popel,
- škvára.

Produkty z procesu odsíření:

- energosádrovec,
- SDA produkt.

Na vlastnosti vzniklých produktů má velký vliv typ a průběh spalovacích a odsiřovacích procesů. Pro spalování tuhých paliv se využívají klasické práškové topeniště, roštové topeniště a fluidní topeniště. K odsiřování spalin se používají suché, polosuché nebo mokré metody.

Vedlejší energetické produkty lze například využívat jako zásypový materiál k vyplnění vytěžených prostor, podkladový materiál pro stavbu pozemních komunikací, k sanaci důlních výsypek, k revitalizaci krajiny, jako přísada do cementu a betonu. Dále je možné využívat při výrobě sádrokartonových desek (energósádrovec) nebo jako surovina pro výrobu stavebních hmot atd. (2) (3)

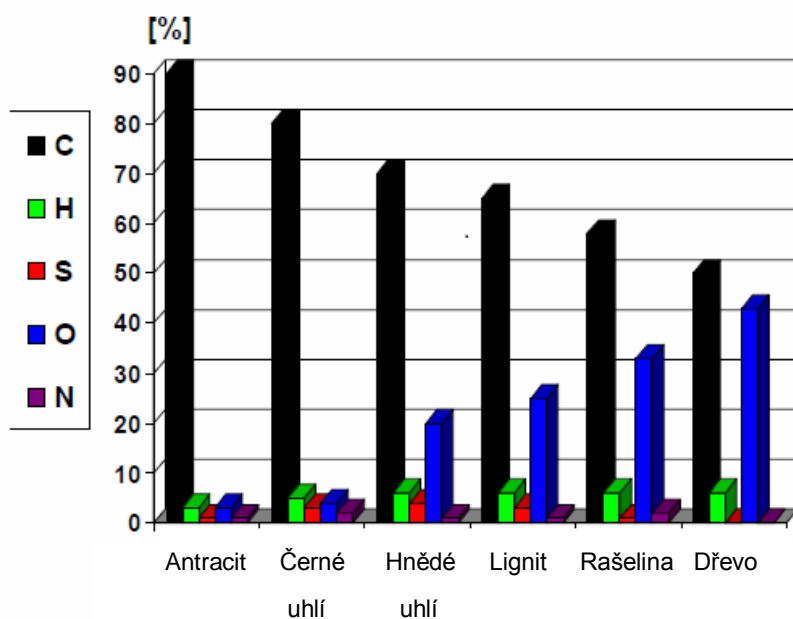
2 Spalovací procesy

2.1 Charakteristika uhlí

Uhlí je koloidní tuhá přírodní hornina, která patří do uhelné řady kaustobiolitů. Vzniklo přeměnou organických látek zejména dřevnatého rostlinného materiálu, po rozkladu byly látky převrstveny usazeniny a bez přístupu vzduchu zuhelnatěly.

Na jeho vlastnosti a výhřevnost má vliv intenzita a doba procesu karbonifikace. Čím delší dobu proces trval, tím více obsahuje palivo uhlíku a méně kyslíku. Podle geologického stáří se tak mění podíly C, H, O, N a S v hořlavině. Uhlík, vodík a kyslík ovlivňují proces spalování, na tvorbu emisí má vliv přítomnost dusíku a síry. (4) (5)

Obrázek 1: Graf prvkového složení hořlaviny (5)



Kvalitu uhlí ovlivňuje množství hořlaviny, popeloviny a vody, které uhlí obsahuje. Hořlavina představuje sumární obsah spalitelných látek. Rozlišujeme hořlavinu prchavou, která významně ovlivňuje průběh vznícení paliva a tuhý zbytek. Popelovina představuje směs chemicky vázaných minerálů, během spalování dochází vlivem chemických reakcí k tvorbě produktů, které pak tvoří popel. Popelovina je tvořena především z jílu, karbonátů, sulfidů, sulfátů, oxidů a halogenních minerálů. Je rozptýlená v uhelné hmotě a částečně vázaná na uhelnou hořlavinu. (4) (5)

2.2 Spalování uhlí

Spalováním tuhých látek se v tepelných elektrárnách, teplárnách nebo kotelnách vyrábí elektrická energie, teplo a pára.

Část popela, který vzniká po spalování uhlí, uniká ve formě popílku se stopovým množstvím těžkých kovů a radioaktivních látek do ovzduší. Při spalování uhlí se do ovzduší uvolňují tzv. kouřové plyny, jedná se o směs vzdušného dusíku, zbytku kyslíku a produktů spalování hořlavin – CO_2 , CO , SO_2 , NO_x , H_2 , vodní pára.

(4) (6)

Tabulka 1: Charakteristika přeměn uhlí po spálení (4)

Surové uhlí před spalováním				
Celková voda		Popeloviny		Hořlavina
povrchová	hygroskopická	křemičitany Ca a		tuhá, prchavá
		uhličitany Mg a Fe		uhlík, vodík, síra,
		SiO ₂ , pyrit, atd.		dusík, kyslík
↓		↓		↓
Zbytky po spalování surového uhlí				
Plynné z vody		Tuhé z popelovin		Plynné z hořlavin
vodní pára		struska + popílek		složky kouřových plynů
		SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , CaO, FeO, Fe ₂ O ₃ , K ₂ O, atd.		CO ₂ , CO, SO ₂ , NO _x , H ₂ , vzdušný O ₂ a N ₂ , vodní pára

Podle rovnice $\text{C} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO}_2$ vzniká nejdříve oxid uhličitý, ten postupně proudí přes vrstvy rozpáleného uhlí a následně se vlivem nedokonalého spalování podle rovnice $\text{C} + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO}$ redukuje na oxid uhelnatý.

Je-li v uhlí obsažena síra S, dochází během spalování k její oxidaci na oxid siřičitý SO_2 . Uhlí obsahuje síru organickou, která je chemicky vázaná v organické struktuře uhlí a síru anorganickou (pyritická, síranová a elementární) (4). Oxidy dusíku vznikají během spalování při teplotě nad 1100°C . Z možných forem NO_x vzniká především oxid dusnatý NO , další formou může být oxid dusičitý NO_2 . (6)

2.3 Spalovací zařízení

Spalování tuhých paliv může probíhat v různých typech topenišť, které mají odlišné spalovací podmínky, ty pak ovlivňují vlastnosti vzniklého popela.

Rozlišujeme tři typy topenišť:

- Roštová topeniště
- Prášková topeniště
- Fluidní topeniště

2.3.1 Roštová topeniště

Spalování tuhých paliv probíhá na pohyblivém nebo pevném roštu. Ze spodní části je k palivu, které je ve vrstvách rozprostřeno na roštu, přiváděn spalovací vzduch. Velká část vzniklého popela zůstává na roštu, ta je pak odstraňována do popelníku mechanicky nebo ručně. Zbylá část popela zejména velmi jemných částic je unášena spaliny ze spalovacího prostoru mimo pracovní prostor. (7)

Teplota spalování se pohybuje v rozmezí 1350 °C – 1450 °C. (8)

2.3.2 Prášková topeniště

Práškové kotle spalují rozemletý uhelný prášek (velikost zrn pod 1 mm), tím dochází ke zvětšení měrného povrch paliva a k intenzivnějšímu spalování. Nejdříve se uhlí rozemele pomocí ventilátorových, tlukadlových, trubnatých nebo kladkových mlýnů na jemný prášek. Rozemletý a vysušený prášek se do ohniště přivádí pneumaticky nosným médiem, kterým může být vzduch, spaliny nebo jejich směs. Do kotle je směs nosného média a uhelného prášek přiváděna spolu se sekundárním vzduchem pomocí práškových hořáků. Spalovací vzduch se předehřívá na 300-400 °C, doba spalování se pohybuje v rozmezí 0,5-3 s. Prášková ohniště se dělí na granulační a výtavná. (8)

Granulační topeniště

Spalování tuhých paliv probíhá za nízké teploty a intenzivního chlazení spalovací komory, aby nedocházelo k překročení teploty tečení popele. Během spalování se natavené částice shlukují a vytváří škváru, která padá do spodní části ohniště, odkud je kontinuálně odváděna. Ve škváře je zachyceno 8-20 %

z celkového množství popeloviny, které uhlí obsahuje. Zbylá část jemných částic je unášena spaliny mimo ohniště, proto je nutné jej zachytávat v odprašovacích zařízeních. Teplota se v granulačním ohništi pohybuje v rozmezí 1100-1500 °C dle druhu paliva. (8)

Výtavné topeniště

Ve výtavném ohništi je důležité udržení vysoké teploty, ta musí být vyšší, než je teplota tečení popele. Po spálení paliva se vzniklá struska z kotle odvádí v tekutém stavu. Výtavné kotle se dělí na jednoprostorové nebo dvoupřestorové, u kterých je výtavný a vychlazovací prostor oddělen struskovou mříží, která zajišťuje udržení vysoké teploty ve výtavné komoře.

Ve výtavném prostoru dochází ke spálení paliva a vzniku tekuté strusky, ta je poté z prostoru odváděna pomocí výtokového otvoru, který je na dně výtavného ohniště. Vychlazovací prostor slouží k vychlazení spalin pod teplotu měknutí popele, aby se zabránilo nalepování popílku na teplosměnné plochy.

Vysokých spalovacích teplot se lze dosáhnout volbou vhodného paliva, vyšší teplotou spalovacího vzduchu, zvětšením jemnosti mletí, nižším chlazením stěn spalovací komory, dokonalým smísením paliva a vzduchu a nižším přebytkem vzduchu.

Výtavná ohniště nejsou vhodná pro méněhodnotná hnědá uhlí, která mají vysoký obsah prchavého podílu, proto lze u nich spalovat pouze uhlí s menším obsahem, například antracit nebo černé uhlí. Z důvodu obtížnějšího vzněcování a vyhořívání je u nich nutné mletí na jemnější částice, které vede ke zvýšení provozních nákladů. Vlivem vysokých teplot se část popeloviny odpaří a následně kondenzuje na dodatkových plochách kotle, kde pak vznikají těžko odstranitelné nánosy. (8)

2.3.3 Fluidní topeniště

Slouží ke spalování uhlí ve fluidní vrstvě. Uhlé částice se spalují ve vznosu, který vzniká vháněním spalovacího vzduchu ze spodu kotle do vrstvy jemných částic paliva, vytvoří se tzv. fluidní vrstva. Fluidní vrstva tvoří disperzní systém, vytvořený průtokem plynu vrstvou částic nasypaných pod pórovité dno – fluidní rošt. Náplň fluidní vrstvy tvoří palivo, odsířovací aditivum (většinou vápenec) a aditivum pro stabilitu fluidní vrstvy. (8)

Ve fluidních kotlích lze spalovat odpady s velmi nízkou výhřevností, které jsou v ostatních typech kotlů nespalitelné. Nízká teplota ve fluidní vrstvě významně snižuje tvorbu oxidů dusíku a napomáhá k redukci spékání a zanášení ohniště struskou.

Přidáním vápence do spalovací komory je umožněno odsíření spalín přímo ve fluidní vrstvě, kde dochází vlivem vysoké teploty k rozkladu CaCO_3 na CaO , který následně s SO_2 a O_2 sulfatizuje na CaSO_4 . Odsiřování je závislé na teplotě fluidní vrstvy a na velikosti částic vápence. Odsiřování probíhá při teplotě 850-900 °C. (8)

Atmosférické fluidní kotle se stacionární fluidní vrstvou (AFB)

Nejdříve je do spalovací komory ze zásobníku přivedeno palivo a spalovací vzduch. Primární vzduch, který je veden přes fluidní rošt, vytváří z paliva a aditiva fluidní vrstvu. Znečištěné spaliny popílkem nejdříve prochází přes dohořivací komoru, kde je přiváděn sekundární vzduch do mezitahu, ve kterém je velká část tuhého úletu odloučena, poté spaliny procházejí přehřívákem, ekonomizérem a ohřívákem vzduchu. (8)

Atmosférické fluidní kotle s cirkulující fluidní vrstvou (ACFB)

Principem těchto kotlů je spalování uhlí v ohništi s cirkulující fluidní vrstvou, kdy částice fluidní vrstvy (paliva a aditiva) obíhají spalovací komorou a cyklonem, odkud se následně vracejí zpět do ohniště. Z důvodu opakované cirkulace částic paliva do ohniště dochází k lepšímu odsíření a vyhoření uhlíku, čímž se snižují ztráty mechanickým nedopalem. Částice paliva cirkuluje přibližně 10-15x, pak nastává její vyhoření.

Nejprve se do fluidní vrstvy přivede drcené palivo a mletý vápenec. Vzniklé spaliny odcházejí do cyklonu, ve kterém se odloučí 90 % prachových částic, ty se následně přes sifon vracejí zpět do ohniště. (8)

3 Produkty po spalování

3.1 Popílek

Popílký jsou tuhé zbytky vznikající během spalování uhlí, získávané zachycováním v odlučovacích. Jedná se o heterogenní směs částic o velikosti zrn 0 - 1 mm, které se od sebe liší svými fyzikálními, chemickými, mineralogickými, morfologickými a technologickými vlastnostmi. Uvedené vlastnosti jsou ovlivněné zejména kvalitou spalovaného uhlí a typem spalovacího zařízení.

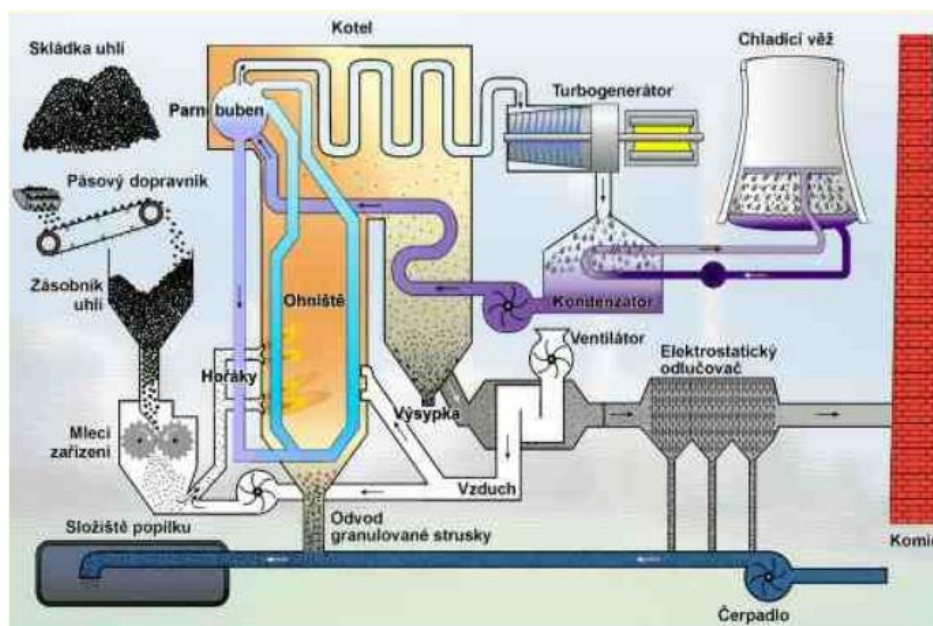
Podle způsobu spalování rozeznáváme popílký klasické, vzniklé z klasického způsobu spalování a popílký fluidní. (4) (9)

Popílký z klasického způsobu spalování

Popílký z „klasického“ způsobu spalování vznikají při teplotách 1400 – 1600 °C. Obsahují převážně β - křemen, mullit ($2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$) a více než 50 % sklovité fáze, která za normální nebo zvýšené teploty (autoklávování) významně ovlivňuje reaktivitu popílký s oxidem vápenatým nebo cementem.

Popílek sám o sobě není hydraulický, to znamená, že samotný není schopen reakce s vodou. Pokud je však smíchán s $\text{Ca}(\text{OH})_2$ např. z cementu, reaguje a vytváří stejné produkty jako při reakci cementu s vodou – pucolanita. (9)

Obrázek 2: Schéma tepelné elektrárny s klasickým spalováním (10)

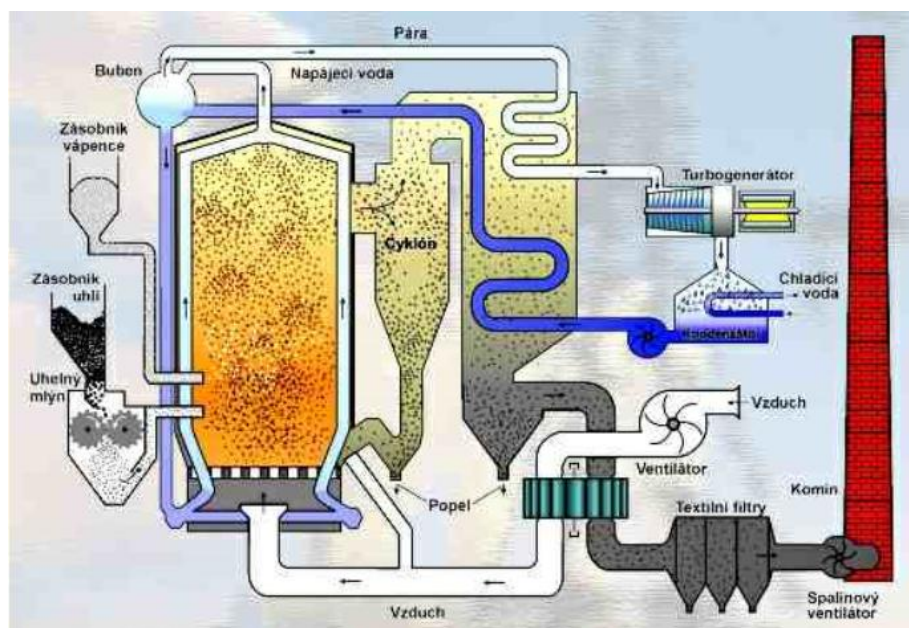


Popílky z fluidního spalování

Mleté palivo se spolu s vápencem popřípadě dolomitem spaluje v cirkulující vrstvě při teplotě cca 850 °C. Uvolněné SO_2 se během disociačního procesu váže na CaSO_4 , což je velice přínosné z ekologického hlediska, neboť emise SO_2 vyvolávají v atmosféře vznik tzv. kyselých dešťů. V těchto provozech vznikají tuhé zbytky v podobě ložového popela a popílků z elektrofiltrů (odlučovačů). Vzniklý produkt pak představuje směs popela z původního paliva, nezreagovaného odsiřovacího činidla (CaO s případnými zbytky CaCO_3), síranu vápenatého, produktů reakce popelovin s CaO a nespáleného paliva. Teplota spalování je při fluidních procesech nižší než při klasickém spalování, takže nezreagovaný CaO , který je přítomen ve formě tzv. měkce páleného vápna, je reaktivní. Popílky z fluidního spalování se taktéž vyznačují nízkým obsahem taveniny.

Vlivem transportu kouřových plynů ze spalovacího prostoru ohniště dochází k oddělení jednotlivých frakcí této směsi, kdy jsou jemné podíly z prostoru ohniště odnášeny spalinami ve formě úletů a hrubší částice zůstávají ve spalovacím prostoru. Proto rozeznáváme fluidní popílek z prostoru ohniště (ložový) a popílek získaný z úletu (cyklónový, filtrový apod.). Oba druhy popílků mají odlišné fyzikální (granulometrie, měrný povrch, hustota, sypná hmotnost), chemické a mineralogické vlastnosti. (9)

Obrázek 3: Schéma tepelné elektrárny s fluidním spalováním (11)



3.1.1 Mineralogické složení

Mineralogické složení popílků je závislé především na druhu a obsahu minerálů ve spalovaném uhlí a na stupni jejich tepelné přeměny. (4)

Popílký vzniklé z výtavných a práškových granulačních kotlů obsahují níže uvedené minerální látky:

- vodnaté silikáty a alumosilikáty,
- minerály železa (magnetit, maghemit, hematit),
- karbonátové skupiny (kalcit, siderit),
- akcesorické minerály (křemen, cristobalit),
- skelnou fázi (závisí na podmínkách spalování),
- zbytky nespáleného uhlí. (4)

Fluidní popílký se vyznačují vysokým obsahem Ca, který se kvůli odsiřování spalin do spalovacího procesu nejčastěji přidává ve formě vápence.

Z hlediska hydraulické aktivity lze mineralogické složky popílků rozdělit na aktivní a neaktivní složky. (4)

Tabulka 2: Mineralogické složky popílků (4)

Aktivní složky	Neaktivní složky
hydraulické amorfni (Al_2O_3 , SiO_2)	nespálené uhlí
hydraulické krystalické (metakaolinit, hlinitany)	struska s vysokým podílem SiO_2
nehydraulické (CaO , MgO , anhydrit)	krystalické složky (křemen, mullit)
budiče (sulfidy, alkalické soli)	

3.1.2 Chemické složení

Popílek je heterogenní směs částic, které se od sebe liší svým chemickým složením. Rozdílné chemické složení je závislé na druhu a kvalitě spalovaného uhlí a na průběhu spalování.

Popílký jsou přibližně z 80 % tvořeny oxidem křemičitým a oxidem hlinitým v poměru zhruba 2:1. (4)

Tabulka 3: Charakteristické složení popílků (4)

	Chemická složka								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃
Černé uhlí	50-57	25-30	3,5-8,0	0-1	2-4	1,5-3,0	2,5-5,0	0,2-2,0	0,5-1,2
Hnědé uhlí	43-60	19-34	3,0-6,0	1-7	4-6	0-2	0-2	0,5-1,0	0-5

Tabulka 4: Průměrné chemické složení popílků z klasického a fluidního spalování (4)

Popílek	Zastoupení složek (%)										
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	CaO	MgO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	zž
Klasický	52,22	28,01	3,09	-	1,38	2,37	9,66	0,6	0,51	1,59	5,9
Fluidní	42,34	19,44	18,21	2,58	2,49	1,55	5,79	5,26	0,37	1,41	10,7

3.1.3 Fyzikální vlastnosti

Mnohé fyzikální a chemické vlastnosti jsou závislé na velikosti popílkových zrn, ty se pohybují v rozmezí 0,001 - 0,1 mm, což přibližně odpovídá měrnému povrchu 2000 – 3000 cm².g⁻¹. Popílek obsahuje přibližně 68 % částic menších než 0,063 mm a až 98 % částic menších než 0,040 mm. Měrná hmotnost se u popílků pohybuje v intervalu od 1,9 – 2,6 g.cm⁻³.

Jemnost mletí prachových částic, rychlost tvorby cenosfér a obsah nespáleného podílu významně ovlivňuje granulometrii a měrný povrch částic popílků. Podle granulometrie se nejvíce klasickým popílkům podobá fluidní popílek z cyklónů, naopak fluidní popílek z lůžka, který svou nestejnorodostí chemických vlastností, připomíná spíše písek. Rozhodující faktor, který výrazně ovlivňuje granulometrii popílků je obsah prchavých složek a macerálové složení spalovaného uhlí.

Z hlediska posuzování vyluhovatelnosti je důležitý měrný povrch, jehož velikost je ovlivňována množstvím nedopalu v popílků.

Sypná hmotnost popílků se pohybuje v rozmezí 0,5 – 1 g.cm⁻³. Rozdíly sypné hmotnosti u jednotlivých druhů popílků jsou způsobené typem spalování a účinností odlučovacího zařízení. (4)

3.1.4 Využití popílku ve stavebnictví

Popílký je možné využít v řadě odvětví, kromě stavební výroby je lze uplatnit například v oblasti dopravního stavitelství, zemědělství nebo hutnictví. Základní požadavek pro použití popílků je stanovení jeho fyzikálních a chemických vlastností, které určují vhodnost jeho použití.

Popílký z klasického způsobu spalování se díky své jemnosti, rozložení velikosti částic a zejména pucolánové aktivitě se používají převážně do stavebních materiálů, které jsou spojované cementem, za účelem zlepšení jejich technických vlastností a k nahrazení pojiva. Musí však splňovat požadované technické parametry, kterými jsou nízká hodnota ztráty sušením ($< 1\%$), ztráta žíháním (pod 4%), obsah SiO_2 (min. 40%), celkový obsah síry (do 3%), celkový obsah chloridů (do $0,1\%$) a obsah radioaktivních nuklidů ($< 150 \text{ Bq/kg}$).

Popílký z fluidního způsobu spalování obsahují na rozdíl od „klasických popílků“ vyšší množství měkce páleného reaktivního vápna, které se pohybuje v rozmezí 15 až 35% , navíc mají poměrně vysoký obsah SO_3 (7 až 18%), což může v pojivu vést ke vzniku ettringitu. (4) (12)

Tabulka 5: Možnosti využití popílku ve stavebnictví (12)

Popílek z klasického spalování	Popílek z fluidního spalování	Ložový popel z fluidního spalování
<ul style="list-style-type: none"> • Popílkové stabilizáty, • maltoviny (aktivní složka, příměs), • beton a betonové výrobky, • cement, • inženýrské stavby, • pórobeton, • cihlářské výrobky, • umělé spékané kamenivo, • umělé kamenivo vyráběné ze studena, • minerální vlákna, • asfaltové výrobky, • při výrobě povrchových úprav, • při stavbě protipovodňových hrází. 	<ul style="list-style-type: none"> • Výplně, • obecné technické výplně, • popílkové stabilizáty, • maltoviny, • cement, • vibrované a vibrolisované výrobky, • pórobeton, • zrnité plnivo, • suché maltové směsi, • výroba cementu, • cihlářské výrobky, • umělé spékané kamenivo, • umělé kamenivo vyráběné ze studena, • minerální vlákna, • asfaltové výrobky. 	<ul style="list-style-type: none"> • Maltoviny, • beton a betonové výrobky, • cement, • inženýrské stavby.

Výroba maltovin

V cementárnách se popílky využívají buď jako složka surovinových směsí nebo jako hydraulická přísada při mletí slínku, která má za úkol regulovat průběh tuhnutí cementu. Popílky se snižuje spotřeba slínku, což vede ke snižování množství emisí oxidu uhličitého do ovzduší a zlepšují některé vlastnosti cementu, např. odolnost proti agresivním vodám. Popílky se mohou využívat i při výrobě hydraulického vápna. (12)

Výroba pórobetonu

Popílky z fluidního způsobu spalování přispívají ke snižování množství přidávaného vápna do pórobetonové směsi. Popílky, které obsahují vysoké množství SiO_2 , lze při výrobě pórobetonu využít jako náhradu křemičitého písku. (12)

Výroba betonu

Popílky se používají jako částečná náhrada cementu a kameniva, především pak jako součást jemnozrnných betonů, kde snižují mezerovitost a zlepšují zpracovatelnost. Další výhodou použití popílku při výrobě betonu je omezení tvorby trhlin, dále pak zvýšení vodotěsnosti, zmenšení dotvarování, zlepšení odolnosti proti mrazu a agresivním vlivům. (12)

Výroba cihel a keramiky

Zde se popílky využívají jako korekční složka výrobní směsi nebo jako základní surovina pro výrobu lehčených cihlářských výrobků, např. při výrobě pálených cihel, tvarovek, dlaždic, obkladaček apod. Popílky se zde využívají z důvodu urychlení sušení, snížení smrštění, snížení hmotnosti výrobku vylehčením střepe, zvýšení tepelně izolačních vlastností, zlepšení plasticity a zpracovatelnosti hmoty a zvýšení pevnostních charakteristik výrobků. (12)

Výroba malt a tmelů

Při výrobě suchých, omítkových, zdících, zálivkových a jiných speciálních směsí a tmelů se popílky díky své pucolánové, příp. hydraulické aktivitě používají jako výplň těchto směsí. (12)

Výroba umělého kameniva

Aby byl zaručen optimální průběh samovýpalu jsou pro výrobu umělého kameniva vhodné zejména popílky s nedopalem blízkým hodnotám 8 % hmotnostních a nízkou nasákavostí. Popílky z klasického způsobu spalování mají vysoký obsah skelné fáze, což zaručuje nízkou nasákavost vsázky i kameniva a vytvoření kvalitního zrna s uzavřenou pórovitostí. Naopak u popílků z fluidního způsobu spalování, které mají neuspořádanou strukturu bez amorfni fáze a vyšší množství měkce páleného reaktivní vápna se zvyšuje potřeba záměsové vody, která vede jednak k vyšší spotřebě energie při výpalu a i k vytvoření nekvalitního zrna s otevřenou pórovitostí. Fluidní popílky se využívají zejména při výrobě umělého kameniva studenou cestou.

Podle způsobu vytvrzování rozeznáváme výrobní technologii za studena (normální zrání ve vlhkém prostředí), technologii za zvýšené teploty (urychlené zrání propařováním, např. Aardelite), technologie za zvýšené teploty a tlaku a technologie spékáním při teplotě nad 1000 °C (např. Agloporit, Lytag). (12)

3.2 Škvára

Vzniká na roštích nebo topeništích spalováním uhlí, hořlavých břidlic a jiných pevných paliv. Kvalitu a použitelnost škváry pro výrobu lehkého betonu ovlivňují mechanické znehodnocující znečištění organického nebo anorganického původu, jakost a druh výchozího paliva, způsob spalování, přítomnost neprohořelých zbytků uhlí, volné CaO a MgO, sloučeniny síry, rozpustné soli a doba volného odložení škváry.

Před použitím škváry se doporučuje, aby byla uložena po dobu minimálně 6 měsíců na volných odvalech, kde dochází k vyluhování rozpustných solí, které v betonech způsobují tvorbu výkvětů. Dále zde dochází k oxidaci a vyluhování sloučenin síry. Ve škvárách je síra vázaná buď jako sirníková nebo častěji jako sírany. Celkový obsah síry musí být menší než 4 % SO₃.

Objemová hmotnost se u škvár volně sypaných (frakce 0 – 16 mm) pohybuje v rozmezí 400 - 1000 kg/m³. (13)

4 Technologie pro snižování emisí SO_2 a NO_x

4.1 Oxidy Síry SO_2 , SO_3

Oxidy síry SO_2 a SO_3 patří mezi emise, které negativně ovlivňují životní prostředí a zdraví člověka. Většinou vznikají při výrobě elektrické nebo tepelné energie během spalování tuhých paliv obsahujících síru, kde dochází k její oxidaci na SO_x a následně úniku do ovzduší. V uhlí se síra vyskytuje ve formě pyritické (FeS_2), ve formě síranů, v různých organických sloučeninách nebo také v čisté formě. Obsah síry v uhlí závisí na jeho druhu a místa původu. V hnědém uhlí se obsah síry pohybuje v rozmezí 1 až 3 %, u černého uhlí to je přibližně 1 %. Během spalování se u tuhých paliv přemění přibližně 95 % přítomné síry na oxid siřičitý (SO_2), který je pak ve spalinách částečně oxidován na oxid sírový (SO_3). Větší význam mají emise oxidu siřičitého, neboť oxidu sírového je ve spalinách obvykle obsaženo kolem 2 % (z celkového obsahu síry).

V ovzduší je koncentrace oxidu siřičitého podstatně větší než koncentrace oxidu sírového. V ovzduší přechází oxid siřičitý fotochemickou nebo katalytickou reakcí na oxid sírový, který je poté vzdušnou vlhkostí hydratován na aerosol kyseliny sírové, která pak může reagovat s alkalickými částicemi prašného aerosolu za vzniku síranů. Pokud je v ovzduší alkalických částic nedostatek, dochází k okyselení srážkových vod ($\text{pH} < 4$) a tím vytváří oxidy síry spolu s oxidy dusíku tzv. kyselé deště, které způsobují poškození mikroorganismů a rostlin, úhyn ryb, znehodnocování vody, čímž negativně ovlivňují rovnováhu v půdách, vodách a dalších ekosystémech. (14) (15)

4.2 Technologie pro snižování emisí SO_2

Pro snižování emisí SO_2 se nejčastěji používají procesy odsiřování spalin. Pro zachycení SO_2 ve spalinách se mezi kotel a komín instalují odsiřovací zařízení, které lze použít u zařízení stávajících i nově budovaných.

Odsiřovací procesy se podle způsobu zachycování SO_2 rozdělují na metody:

- regenerační, neregenerační,
- suché,
- polosuché,
- mokré. (15)

4.2.1 Suché metody

Injektáž sorbentu do topeniště

Princip metody je založen na přímém dávkování suchého sorbentu do proudu plynu v topeništi kotle. Nejběžněji používanými sorbenty jsou práškový vápenec CaCO_3 , vápenný hydrát Ca(OH)_2 a dolomit $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$. V topeništi dochází vlivem vysokých teplot ke kalcinaci sorbentu za vzniku reaktivních částic CaO , jejichž povrch reaguje s SO_2 ze spalin za vzniku siřičitanu vápenatého CaSO_3 a síranu vápenatého CaSO_4 . Vzniklé produkty jsou spolu s popílkem zachycovány v elektrostatickém odlučovači nebo tkaninovém filtru.

Při optimálním provozu je možné injektáží vápence do topeniště dosáhnout kolem 50 % účinnosti odstranění SO_2 při molárním poměru sorbentu (Ca/S) 4-5. Pro zvýšení účinnosti odstranění SO_2 lze použít nástřik vody do vedení před odlučovačem. Tímto způsobem se účinnost odstranění zvýší přibližně o 10 %. Vzhledem k nízké účinnosti odsíření je proces vhodný pouze u paliv s nízkým obsahem síry. (16)

Injektáž sorbentu do kouřovodu

Metoda spočívá ve vstřikování sorbentu na bázi vápna nebo sodíku do spalin mezi ohříváčem vzduchu a stávajícím elektrostatickým odlučovačem nebo tkaninovým filtrem. Běžným typem injektáže do kouřovodu je suchý vápenný hydrát, který je potřeba před aplikací zvlhčit, dále pak injektáž sodné nebo vápenné substance.

Ačkoliv metoda vyžaduje malé investiční náklady, je z důvodu nízké účinnosti odsíření používána převážně u malých energetických zařízeních. V současné době se pro zlepšení účinnosti odsířování provádí různé způsoby injektáže sorbentu do kouřovodu. Cílem je, aby se bez dalších investičních nákladů zvýšila účinnost odstraňování SO_2 na 70 – 95 %. (16)

Kombinovaná injektáž sorbentu

U této technologie se pro zlepšení účinnosti odsíření provádí nástřik sorbentu jak do topeniště, tak i do kouřovodu spalin. Jako sorpční činidlo se pro injektáž sorbentu používá vápenec, ten je podstatně levnější než vápno, které se obvykle používá při rozstřiku v rozprašovacích sušárnách. (16)

Výhodou kombinované injektáže sorbentu je poměrně vysoký podíl odstranění SO₂, dále pak nízké investiční a provozní náklady, snadné dovybavení, snadný provoz a údržba bez manipulace se suspenzí. (16)

Suchá pračka s cirkulujícím fluidním ložem (CFB)

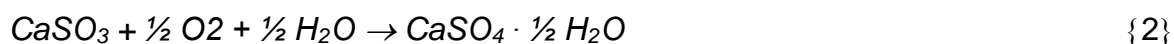
U procesu s cirkulujícím fluidním ložem se vápenný hydrát vstřikuje přímo do reaktoru s cirkulující fluidní vrstvou. Z kotelního ohříváku vzduchu vstupují spaliny ze spodní části do cirkofluidního reaktoru, odkud pak proudí vertikálně vzhůru přes sekci na Venturiho principu. Venturiho systém je navržen tak, aby se zajistilo dostatečné rozprostření proudu v celém prostoru nádoby. Uvnitř systému se plyn nejprve urychlí a poté se před vstupem do horné části válcové nádoby zpomalí. Recirkulovaný materiál, čerstvé reakční činidlo a voda z úpravy plynu se zavádí na protilehlé straně Venturiho systému. Uvnitř nádoby nejsou žádné mechanické ani nosné součásti.

Výhodou procesu je snadný provoz a údržba. Není potřeba velká údržba strojního zařízení (drtiče mlýnů, čerpadla odolná k abrazi suspenze, míchačky, rotační rozprašovače, zařízení k odvodnění suspenze). (16)

4.2.2 Polosuchá metoda

Polosuchá metoda je druhou nepoužívanější metodou pro odsiřování spalin. K odstranění SO₂ se jako sorpční činidlo používá vápno nebo oxid vápenatý, který po smísení s vodou vytvoří tzv. vápennou suspenzi. V odsiřovacím reaktoru vzniká pomocí rotačního rozprašovače velmi jemná mlha suspenze, kterou spaliny procházejí a vzniklé SO_x se váže na mokré vápenec. Během procesu se voda odpaří a částice suchého reagovaného vápence jsou pak zachycovány v elektrostatickém odlučovači nebo tkaninovém filtru. (16) (17)

Proces odstraňování SO₂ ze spalin lze popsat chemickou rovnicí:



Průběh absorpční reakce mezi SO₂ a hydroxidem vápenatým ovlivňuje zejména teplota spalin, dále pak vlhkost plynu, koncentrace SO₂ v kouřovém plynu a velikost kapek rozptýlové suspenze. Vedlejším produktem této metody je směs síranu a siřičitanu vápenatého, popílku a nezreagovaného vápna. Nejběžnějším

způsobem jeho zneškodnění a využití je uložení na zabezpečených skládkách. Protože vzniklý produkt obsahuje nezreagované vápno, nelze ho bez předchozí úpravy zneškodnit, neboť obsahuje prach a to může představovat riziko vyluhování nebezpečných složek. Z toho důvodu se mísí s vodou a popílkem, aby se vytvořil zneškodnitelný produkt tzv. stabilizát.

Nevýhodou polosuché metody odsiřování jsou vysoké provozní náklady, protože se jako sorpční činidlo používá drahé vápno. (16)

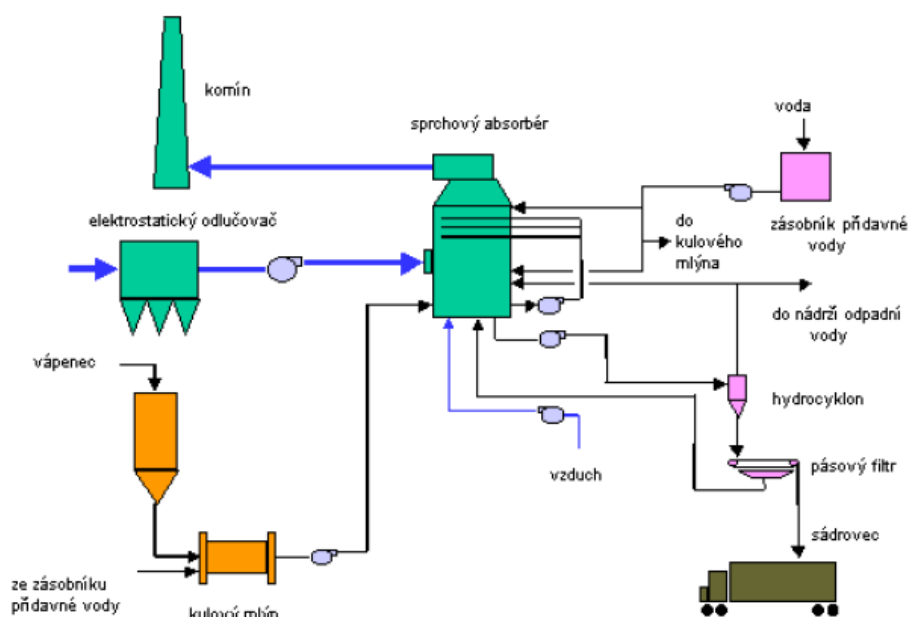
4.2.3 Mokrý metoda

Vzhledem k vysoké účinnosti odstranění SO_2 a vysoké spolehlivosti patří mezi nejpoužívanější technologie pro odsiřování spalin. Jako odsiřovací sorbent se nejčastěji používá vápenec, ten je pro proces snadno dostupný a levnější než ostatní sorbenty. Vedlejšími produkty odsiřování je v závislosti na způsobu oxidace buď energosádrovec, nebo směs síranu a siřičitanu vápenatého. (16)

Mokrý vápencová vypírka

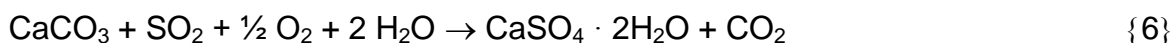
Mokrý vápencová vypírka patří mezi nejpoužívanější metody odsiřování spalin. Jako odsiřovací sorbent se nejčastěji používá vápenec, protože je v mnoha zemích dostupný ve velkém množství a až 4x levnější než ostatní reakční činidla. Dříve se jako reakční činidlo používalo vápno, protože lépe reaguje s oxidem siřičitým, ale z důvodu rizika kalcinace, bylo nahrazeno vápencem. (16)

Obrázek 4: Schéma technologického procesu (16)

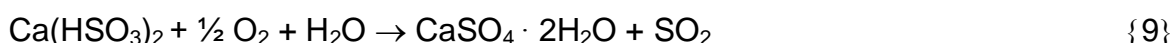
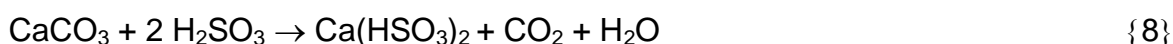


Spaliny ze systému odlučování pevných částic odcházejí přes výměník tepla do absorberu s odsiřovacím činidlem. V absorberu se SO₂ ze spalin odstraní přímým kontaktem s vodnou suspenzí jemně mletého vápence, který musí mít více než 95 % CaCO₃. Vyprané spaliny nejprve vstupují do odlučovače mlžných kapek a pak do komína nebo chladicí věže, odkud se vypouštějí do atmosféry.

Podle typu oxidace se rozlišuje mokrá vápencová vypírka s nucenou oxidací a mokrá vápencová vypírka s přirozenou oxidací. U nucené oxidace s rozmezí pH 5-6 probíhají následující chemické reakce:



První a druhá reakce probíhá u všech mokrých procesů odsiřování spalin. Třetí rovnice popisuje nucenou oxidaci siřičitanu vápenatého vzduchem a tvorbu sádrovce. Aby se oxidoval siřičitan vápenatý na síran vápenatý, přivádí se u nucené oxidace na dno absorberu vzduch. U přirozené oxidace se siřičitan vápenatý částečně oxiduje kyslíkem obsaženým ve spalinách. Při pH v rozmezí 4,5 - 5,5 probíhá chemická reakce podle rovnic:



Po absorpci SO₂ je výsledným produktem kyselý siřičitan vápenatý Ca(HSO₃)₂, který se oxiduje a krystaluje ve formě sádrovce CaSO₄ · 2H₂O. Způsob odvodnění je u nucené oxidace jednodušší než u přirozené oxidace, protože jsou krystaly sádrovce poměrně velké. Většinou se primární odvodnění u nucené oxidace provádí v hydrocyklónech a sekundární na filtrech nebo v odstředivkách. Vedlejší produkt obsahuje přibližně 90 % sádrovce a 10 % vody. Díky vysokému obsahu dihydrátu síranu vápenatého se používá jako náhrada za přírodní sádrovec, při výrobě sádry nebo obkladových desek. U přirozené oxidace je proces odvodnění složitější. U primárního odvodnění je zapotřebí zahušťovač. Sekundární odvodnění probíhá na filtrech nebo odstředivkách. Výsledný produkt je pak tvořen z 50 – 60 % směsí hemihydrátu siřičitanu vápenatého a bezvodého

síranu vápenatého a 10 % vody. Nejčastěji se ukládá v odkalištích nebo na skládku. Vzhledem k jeho tixotropní povaze je nutné ho před uložením promísit s popílkem a vápnem.

Výhodou metody je vysoká spolehlivost a účinnost odstranění SO_2 , která se pohybuje v rozmezí 95 – 99 %, přijatelné provozní náklady a možnost využití vedlejšího produktu ve stavebním průmyslu. Nevýhodou mokré vápencové metody jsou vysoké investiční náklady, zvýšená spotřeba elektrické energie, v porovnání s polosuchou metodou odsíření vyšší spotřeba vody a tvorba odpadní vody. (16) (18)

Metoda vypírání mořskou vodou

Tato metoda využívá vlastnost mořské vody absorbovat a neutralizovat SO_2 ve spalinách. Mořská voda se v kondenzátorech používá jako chladicí médium, proto se používá zejména u přímořských elektráren.

Během procesu odcházejí spaliny z odlučovače prachu do absorberu, kde se smísí s mořskou vodou, která je do absorberu přiváděna z výtoku chladicí vody kondenzátoru parní turbíny. Mořská voda obsahuje kyselé a normální uhličitany, díky kterým se oxid siřičitý ze spalin absorbuje. Aby byla pro oxidaci zajištěna optimální hodnota pH, smísí se kyselý výtok z absorberu s mořskou vodou. Po absorpci oxidu siřičitého vznikne kyselý siřičitan, který se po přivedeném vzduchu oxiduje na kyselý síran a dojde k odstranění se rozpuštěného CO_2 . Mořská voda se kyslíkem téměř nasytí, proto se před vypuštěním zpět do moře musí pH upravit na neutrální hodnotu. Metoda nevyžaduje žádná reakční činidla, využívá se pouze mořská voda, která byla již použita jako chladicí médium v kondenzátoru. (16)

Mokrá magnezitová metoda

Metoda je založena na principu absorpce oxidu siřičitého v suspenzi oxidu hořečnatého. Během regenerace dochází k tepelnému rozkladu siřičitanu hořečnatého na oxid hořečnatý a na oxid siřičitý. (19)

Mokrá čpavková metoda

Během procesu odsířování se SO_2 ze spalin absorbuje ve vodném čpavku. Jako vedlejší produkt vzniká síran amonný $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, kterého je možné po zpracování použít jako umělé hnojivo. (16)

4.2.4 Energosádrovec

V České Republice je přírodní sádrovec těžen pouze v jediném ložisku v Koběřicích u Opavy. Z důvodu nízké kvality, která je způsobena velkým znečištěním vlastního ložiska hlínou, je od používání přírodního sádrovce pomalu opouštěno a z větší části nahrazeno odpadními sádrovci. V současné době je nejvíce používaným typem odpadních sádrovců tzv. energosádrovec.

Energosádrovec, který vyniká vysokou čistotou a vysokým obsahem dihydrátu síranu vápenatého ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), vzniká během odsiřování spalin metodou mokré vápencové vypírky. (20)

Vlastnosti energosádrovců

Na rozdíl od přírodního sádrovce, který se dodává jako suchý, drcený materiál, vzniká energosádrovec z odsiřovacích procesů metodou mokré vápencové vypírky jako vlhký, jemnozrnný prášek povrchové vlhkosti 8 – 12 %. Podstatný rozdíl však spočívá ve fyzikálních vlastnostech – velikost zrna, tvorba krystalů a sytné hmotnosti. Kromě $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ obsahují energosádrovce nečistoty, které se běžně v přírodních sádrovcích nevyskytují. Jedná se zejména o chloridy, fluoridy, rozpustné Mg a Na soli, siřičitan vápenatý a nezreagovaný CaSO_3 . (20)

Využití energosádrovců

Energosádrovec se nejvíce využívá v cementářském průmyslu na regulaci tuhnutí cementu. Dále se jako surovina používá pro výrobu různých druhů sádry, sádrokartonových nebo sádrovláknitých desek či vysoce plastických nátěrů. Energosádrovce lze i použít jako hnojivo ke zlepšení půdy v zemědělství a lesnictví, jako surovinu pro výrobu plniva lepidel, laků, barev a pro výrobu anhydritu a anhydritových pojiv. (20)

4.3 Oxidy dusíku NO_x

Mezi hlavní oxidy dusíku, které vznikají během spalování fosilních paliv, jsou oxid dusnatý NO , oxid dusičitý NO_2 a oxid dusný N_2O . Primárním zdrojem emisí oxidů dusíku jsou motorová vozidla, která spalováním paliv, vytvářejí až 55 % antropogenních NO_x . Během spalování paliv v motorových vozidlech je dosaženo

vysoké teploty hoření, z toho důvodu dochází k oxidaci vzdušného dusíku N_2 na vysokoteplotní NO_x .

Podle původu vzniku se oxidy dusíku NO_x dělí na:

Palivové NO_x – hlavním zdrojem jsou paliva obsahující dusík, který je během hoření oxidován na oxidy dusíku a spolu s dalšími produkty hoření uniká do ovzduší.

Termické NO_x – hlavním zdrojem jsou molekuly N_2 vzduchu, které se vlivem působení vysoké teploty rozštěpí a spolu s atomy kyslíku vytváří termické oxidy dusíku.

Promptní NO_x – vznikají přeměnou molekulárního dusíku na oxid dusný na rozhraní plamene radikálovými reakcemi za přítomnosti uhlovodíků.

Vysoká koncentrace NO_x negativně ovlivňuje životní prostředí a zdraví člověka. Oxid dusičitý přispívá k tvorbě tzv. fotogenického smogu a přízemního ozonu, který při vyšších koncentracích poškozuje rostliny a zemědělské plodiny. Oxidy dusíku spolu s oxidy síry tvoří tzv. kyselé deště, které okyselují vodní plochy a toky a nepříznivě působí na živé rostliny a půdu. (21)

4.4 Technologie pro snižování emisí NO_x

Ke snižování emisí NO_x ze spalovacích procesů se používá primární nebo sekundární opatření. (16)

4.4.1 Primární opatření

Primární opatření slouží ke snížení tvorby NO_x ve spalovacích zařízeních. Existuje celá řada metod:

Spalování s nízkým přebytkem vzduchu

Snížení množství spalovacího vzduchu lze dosáhnout snížením teploty plamene, to však nelze provést u elektrárenských kotlů, které mají optimalizovaný spalovací poměr. Výsledný efekt však není příliš vysoký, navíc nevýhodou tohoto opatření je tvorba sazí, koroze v redukční atmosféře, zvýšená produkce oxidu uhelnatého a ztráty nedopalem. (19)

Snížení předehtřevu spalovacího vzduchu

Nevýhodu tohoto způsobu je snížení tepelné účinnosti, ztráty nedopalem, problémy s hořením. Výsledný efekt není příliš významný. (19)

Nestechiometrické spalování

Spalovací vzduch se dávkuje ve dvou fázích. V první fázi probíhá spalování při nízké teplotě za nedostatku vzduchu. Ve druhé fázi dochází ke spalování zbylého paliva a zplodin v relativním přebytku vzduchu. (19)

Recirkulace spalin

Při tomto způsobu se část spalin odebraná za ekonomizérem zavádí zpět do topeniště. Nejúčinnější je míchání spalin do spalovacího vzduchu, to sice snižuje účinnost spalování, nicméně z hlediska snižování emise NO_x je tento způsob velice účinný, lze tím dosáhnout až 50 % snížení. (19)

4.4.2 Sekundární opatření

Sekundární opatření slouží jako koncové čištění ke snižování již vzniklých oxidů dusíků. Jako prostředek ke snižování NO_x ve spalinách se používá amoniak nebo jeho deriváty, např. močovina. Tyto látky reagují s NO_x ve spalinách a redukuje je na molekulární dusík N_2 .

Pro odstraňování dusíku ze spalin se používá metoda selektivní katalytické redukce (SCR) a metoda selektivní nekatalytické redukce (SNCR). (16) (22)

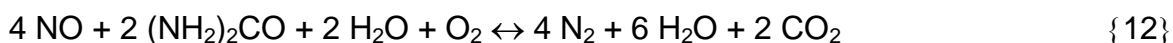
Selektivní katalytická redukce (SCR)

Princip metody je založen na selektivní redukci oxidů dusíku pomocí redukčních činidel za přítomnosti katalyzátoru. Redukční činidla jako je čpavek nebo močovina se vstřikují do spalin před katalyzátorem. K redukci NO_x dochází na povrchu katalyzátoru při teplotě v rozmezí 170 – 510 °C. (16)

Oxidy dusíku reagují se čpavek podle následujících rovnic:



S močovinou probíhá reakce podle rovnic:



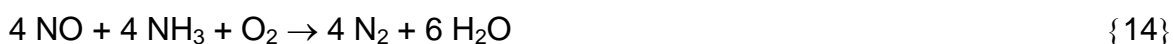
Čpavek se nejčastěji používá ve formě vodného roztoku nebo zkapalněný při teplotě 20 °C a tlaku přibližně $1,7 \cdot 10^6$ Pa. Močovina zase ve formě bílých krystalických granulí, které se před aplikací rozpustí ve vodě. Zkapalněný čpavek se nejprve musí před aplikací v odparkách, které jsou vyhřívány elektricky, parou nebo horkou vodou, odpařit na plynný čpavek. Ten se pak zředí vzduchem a pomocí trysek injektuje do proudu spalín. Pro dosažení vysoké účinnosti odstranění NO_x a zároveň minimálního množství strženého čpavku, je důležité dosáhnout vhodného stechiometrického poměru NH_3/NO_x ve vypouštěném plynu.

Hlavní výhodou této metody je, že umožňuje snížit emise NO_x o více než 90 % a nevytváří žádné vedlejší složky znečištění. Proces selektivní katalytické redukce lze aplikovat při spalování různých druhů paliv (zemní plyn, lehké oleje, uhlí). Nevýhodou této metody je možný únik čpavku (známé i jako strhávání čpavku), ke kterému dochází v důsledku neúplné reakce NH_3 s NO_x . Čím větší je poměr NH_3/NO_x a menší aktivita katalyzátoru, tím je strhávání čpavku větší. Při velkém strhávání čpavku může dojít ke zvýšené koncentraci NH_3 v popílku. (16)

Selektivní nekatalytická redukce (SNCR)

Pro odstraňování oxidů dusíku se obvykle používají redukční činidla jako je čpavek nebo močovina. Reakce mezi redukčním činidlem a oxidy dusíku probíhá v rozmezí teplot 850 – 1000 °C. Pro redukci oxidů dusíku je však potřebné větší množství redukčního činidla, které může způsobit velké strhávání čpavku. (22)

Průběh hlavní reakce čpavku s oxidy dusíku probíhá dle rovnice:

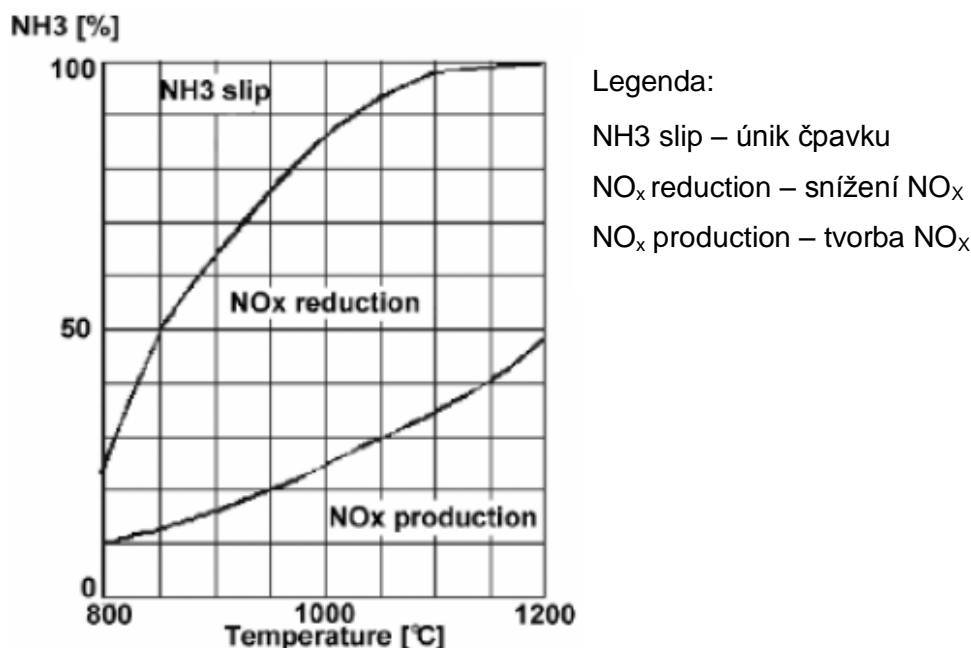


Nežádoucí vedlejší reakce dle rovnice:



Při nižší teplotě je rychlost obou reakcí pomalá, avšak se vzrůstající teplotou se zvyšuje riziko nežádoucí vedlejší reakce a emise oxidů dusíku. (16)

Obrázek 5: Vztah mezi snížením oxidu dusíku, únikem čpavku a reakční teplotou (22)



Z obrázku 4 vyplývá, že při použití amoniaku NH₃ jako redukčního činidla, dochází při vyšších teplotách k vyššímu snížení NO_x a nižšímu úniku čpavku, avšak množství vzniklých oxidů dusíku ze čpavku roste. Při nižší teplotě je účinnost snížení NO_x nízká, zatímco únik čpavku je vysoký. Při použití močoviny jako redukčního činidla namísto amoniaku, dochází k větší množství vzniku emisí oxidu dusného N₂O a většímu nebezpečí vzniku korozi.

Pro dosažení vysoké účinnosti redukce NO_x a nízkého úniku čpavku, je důležité dostatečné promísení reakčního činidla s oxidy dusíku ze spalin. Z důvodu teplotních změn ve spalovací komoře, se amoniak vstřikuje v několika nástřikových vrstvách. Kromě dostatečného promísení je dalším důležitým parametrem velikost kapek reakčního činidla. Příliš malé kapky by se odpařily velmi rychle a začaly by reagovat až při vyšších teplotách, což by způsobilo pokles podílu redukovaných NO_x. Naopak extrémně velké kapky se odpařují pomalu a reagují již za velmi nízkých teplot, což znamená zvýšený únik čpavku.

Reakce oxidů dusíku s reakčním činidlem závisí na teplotě době zdržení uvnitř teplotního rozmezí. Optimální teplota reakce čpavku s oxidy dusíku je 870 °C. Při použití močoviny je teplota vyšší, 1000 °C. (16) (22)

B. Praktická část

5 Denitrifikace spalín

V průběhu zpracování problematiky snižování emisí NO_x byla na základě doporučení vedoucího práce rozvedena metodika denitrifikace kouřových plynů, která začala být v současné době aktuální zejména pro výrobu popílkového pórobetonu. Po procesech SCR a SNCR využívající k redukci NO_x amoniak, zůstává ve vzniklém popílku určité množství čpavku, které představuje problém např. při betonu. V kapitole uvedu srovnání obou procesů s možností odstranění amoniaku z popílku podle postupu společnosti Separation Technologies LLC.

5.1 Srovnání procesu SCR a SNCR

Selektivní nekatalytická redukce (SNCR)

Princip metody je založen na selektivní redukci oxidů dusíku pomocí redukčních činidel (čpavek, močovina), které jsou vstřikovány do kotle. Proces probíhá v rozmezí teplot 850 – 950 °C, v případě použití močoviny probíhá reakce s NO_x efektivněji při teplotě kolem 1050 °C. Metoda SCNR v porovnání s metodou SCR vyžaduje větší množství redukčního činidla, které může způsobit velké strhávání čpavku. Množství potřebného NH_3 závisí na koncentraci nečištěných plynů NO_x a také na požadovaném snížení NO_x . Pro dosažení vysoké účinnosti odstranění NO_x je důležité mísení redukčních činidel s NO_x ve spalínách při optimální teplotě, které je možné dosáhnout nainstalováním několika sad vstřikovacích trysek v různých úrovních pece, obvykle při prvním průchodu. Účinnost metody se pohybuje v rozmezí 40 – 50 %. Mezi hlavní výhody patří nižší kapitálové a provozní náklady, především díky sníženým energetickým požadavkům pro opětovné ohřívání vzduchu. Vzhledem k většímu množství potřebného redukčního činidla jsou náklady na jeho spotřebu vyšší než u SCR. (22)

Selektivní katalytická redukce (SCR)

Pro systémy SCR jsou nejběžnější provozní teploty v rozmezí od 230 do 320 °C. Redukční činidla jako je čpavek nebo močovina se vstřikují do spalín,

kteřé jsou následně přivedeny do katalyzátorového reaktoru, kde proběhnou potřebné chemické reakce. Výhodou této metody je, že umožňuje snížit emise NO_x o více než 90 %. Hlavními nevýhodami však jsou vyšší kapitálové náklady, vyšší spotřeba energie pro ohřev spalin na teplotu katalytické reakce (obvykle zemní plyn, lehký olej nebo pára o vysokém tlaku) a nepříliš dlouhá životnost katalyzátoru.

Obecně platí, že při nižší provozní teplotě je reakce snižování NO_x pomalejší a riziko možného úniku čpavku vyšší. Systémy SCR s nižší teplotou vyžadují čistší vstupní spaliny, z toho důvodu je potřebné automatické zařízení na jejich čištění (např. ventilátor vzdušných sazí). Pro zajištění odstranění amonných solí je potřebné provádět pravidelnou regeneraci systému. (22)

Tabulka 6: Srovnání procesu SCN a SNCR (23)

Proces SCR	Proces SNCR
<ul style="list-style-type: none"> Nižší hodnoty NO_x (cca 30 – 50 mg/Nm³) dodatečný výkon ventilátoru kvůli tlakové ztrátě, katalyzátoru, míchání, změně teplot, kouřovodům, dodatečný přívod energie pro ohřev spalin, SO_3 reaguje při nižší teplotě na síran amonný, <ul style="list-style-type: none"> – zvýšení tlakové ztráty vlivem usazenin – koroze vlivem síranu amonného – omezení disponibility investiční náklady (cca 5-10 krát vyšší než u SNCR) vyšší provozní náklady vyšší náklady na údržbu (ventilátor, přitápění, výměna katalyzátoru), omezení využitelnosti celého zařízení. 	<ul style="list-style-type: none"> Vyšší spotřeba redukčního prostředku, příležitostné zatížení popílku nebo vedlejšího produktu čištění spalin amoniakem, žádné omezení využitelnosti vlivem úsad v následných částech zařízení, malé investiční a provozní náklady, téměř žádné náklady na údržbu.

Přestože technologie SCR umožňuje dosáhnout vyššího stupně snížení NO_x , nepoužívá se z důvodu příliš vysokých provozních nákladů v takovém měřítku jako proces SNCR. Německá společnost GMVA Niederrhein GmbH ušetřila výměnou technologie SCR za SNCR jak popisuje tabulka č. 7 přibližně 2 100 000 €. (23)

Tabulka 7: Změna nákladů na provoz a provozní prostředky ve spalovně GMVA Niederrhein GmbH (4 x 25 t/h) (23)

Druh nákladu	Množství	Ocenění (€/a)
Zemní plyn pro nový ohřev	87657 MWh	-2.694.800
Opční náklady na pořízení plynu	-	150.000
Nižší výroba proudu vlivem odběru páry pro Dagavo	20900 MWh	294.900
Nižší vlastní spotřeba (sání, recirkulační ventilátor) S připočtením nákladů za rozpraš. vzduch pro SNCR	13261 MWh	-208.300
Vyšší spotřeba NH ₃ a vody pro zředění	1,4 kg/t Müll	104.000
Vyšší spotřeba vápna, protože je potřebné přímé odstranění zbytku z odlučování dioxinů	1921 t/a	93.100
Náklady na odstranění zbytku z odlučování dioxinů bez malých nákladů na odstranění hydroxidových kalů	1165 t/a	122.400
Úspora nákladů pomoci SNCR		2.138.700
Spec. úspora vztahena na množství odpadu (t/h)		cca 20.000

5.2 Odstranění amoniaku z popílku

V současné době využívají elektrárny v USA pro snížení emisí NO_x a SO₃ stále více přídatku čpavku. Při použití technologie SCR a SCNR, která pro snížení oxidů dusíku využívá jako redukční činidlo čpavek, je pak pro vzniklé popílky typická přítomnost zbytkového čpavku. Popílek kontaminovaný amoniakem může představovat problém například při výrobě betonu. Amoniak sice nikterak neomezuje užité vlastnosti popílku, avšak po smíchání s alkalickým cementem se tento amoniak uvolňuje jako plyn. Tato silně páchnoucí látka představuje nebezpečí jak pro výrobce betonu, tak i pro pracovníky, kteří s tímto betonem manipulují. Kontaminovaný popílek nemá negativní vliv na vlastnosti betonu, avšak uvolněný amoniak způsobuje nepříjemný zápach, zvláště v podzemních a uzavřených prostorech. Z toho důvodu nesmí obsah amoniaku v popílku překročit hodnotu větší než 100 mg NH₃/kg (ppm).

Metoda SNCR obvykle používá pro odstranění NO_x čpavek ve formě vodného roztoku s koncentrací 5 až 20 ppm, popílek pak obsahuje vysokou koncentraci NH₃, která se pohybuje v rozmezí 200 až 1000 ppm. U metody SCR je použití amoniaku 2 nebo 5 ppm, nicméně použitím čpavku s koncentrací vyšší než je 2 ppm, může způsobit, že je obsah amoniaku v popílku větší než 100 ppm,

v takovém případě je produkt neprodejný. Obecně platí, že čím je větší poměr NH_3/NO_x , tím je větší strhávání čpavku, které vede ke zvýšené koncentraci NH_3 v popílku.

Separation Technologies LLC (ST) vyvinula a patentovala postup, který odstraňuje amoniak z popílku, díky kterému je možné využívat jinak nepoužitelné popílky. Postup lze použít samostatně nebo v kombinaci s technologií pro oddělení nedopalu.

Pro odstranění amoniaku je potřeba použít zásadu, nejlevnějším zdrojem alkálií je vápno (CaO). Klíčovým prvkem procesu ST je použití minimálního množství vody (1 až 4 %, obvykle 2 %) a minimální množství alkálií (méně než 2 %). Při použití velkého množství vody je rychlost uvolňování amoniaku pomalejší. Výsledná směs (popílek, vápno, voda) by měla mít pH větší než 10.

Popel, voda a vápno se v kontrolovaných podílech dávkuje do mixéru s vysokou intenzitou pro zajištění rychlého míchání a jednotného rozptýlu přidané vody a alkálií. Nízká intenzita otáček (pug mill) je pak použita z důvodu dobrého provzdušnění a lepšího odstranění amoniaku z popílku. Shromážděný plynný čpavek je recyklován přes agregát spalin. Recyklace shromážděného plynného čpavku snižuje jeho množství ve spalinách a minimalizuje emise amoniaku pro životní prostředí.

Pro odstranění přebytečné vody se popílek zbavený čpavku suší prostřednictvím rychlosušiče. Vzhledem k minimální vlhkosti, vyžaduje sušení relativně málo energie. Teplota popela je přibližně 150°F .

První kompletní proces ST pro odstraňování amoniaku je využíván v zařízení pro zpracování popílku v Jacksonville Electric Authority St. Johns River Power Park (SJRPP). Zařízení zpracovává až 40 tun kontaminovaného popílku za hodinu. Obsah amoniaku ve vstupním popílku se pohybuje v rozmezí 200 až 900 ppm, po zpracování se jeho obsah sníží na méně než 30 ppm. Tento proces je velice účinný, umožňuje odstranit z popílku více než 90 % čpavku. Výsledný popílek s vlhkostí menší než 0,3 % obsahuje maximálně 50 ppm čpavku.

V zařízení Jacksonville bylo úspěšně zpracováno více než 75 000 tun popílku znečištěného amoniakem. Reprezentativní výsledky jsou uvedeny v tabulce č. 6. (32)

Tabulka 8: Typické hodnoty amoniaku v komerčně dostupných popílcích (32)

Rychlost zpracování (tun/hod.)	Množství amoniaku v popílku (mg/kg)		Množství vápna (%)	Množství vody (%)
	před procesem	po procesu		
21	910	25	1,35	1,9
25	190	9	0,88	2,6
40	350	12	0,70	2,05
18	242	20	0,82	1,52

Další zařízení pro proces odstraňování amoniaku z popílku jsou ve výstavbě Tampa Electric Company Big Bend Station na Floridě a v RWE npower Aberthaw power station in Wales ve Velké Británii. (32)

5.3 Popílek po procesu ST

Upravený popílek splňuje podle standartu ASTM C 618 všechny chemické a fyzikální požadavky a výsledné vlastnosti betonu jsou stejné, jako při použití popílku, který procesu ST nebyl podroben. Tabulka č. 7 porovnává vlastnosti neupraveného popílku s vlastnostmi popílku s redukováným obsahem amoniaku z 250 mg / kg na 20 mg / kg během kontinuálního ST procesu. Obsah CaO v popílku je 1,4 až 12 %. Přidáním $\text{Ca}(\text{OH})_2$ do 1 % (0,75 % CaO) se pouze nepatrně změní jeho chemické složení.

Provedené zkoušky prokázaly, že betony s dekontaminovaným popílkem vykazují stejný nebo dokonce i lepší nárůst počátečních pevností než při použití neupraveného popílku. Betony mají vysokou trvanlivost, zvýšenou odolnost proti síranům a chloridům, korozi. (32)

Upravený popílek splňuje podle standartu ASTM C 618 všechny chemické a fyzikální požadavky a výsledné vlastnosti betonu jsou stejné, jako při použití popílku, který procesu ST nebyl podroben. Tabulka č. 7 porovnává vlastnosti neupraveného popílku s vlastnostmi popílku s redukováným obsahem amoniaku z 250 mg / kg na 20 mg / kg během kontinuálního ST procesu. Obsah CaO v popílku je 1,4 až 12 %. Přidáním $\text{Ca}(\text{OH})_2$ do 1 % (0,75 % CaO) se pouze nepatrně změní jeho chemické složení.

Provedené zkoušky prokázaly, že betony s dekontaminovaným popílkem vykazují stejný nebo dokonce i lepší nárůst počátečních pevností než při použití neupraveného popílku. Betony mají vysokou trvanlivost, zvýšenou odolnost proti síranům a chloridům, korozi. (32)

Tabulka 9: Chemické vlastnosti popílku (32)

Chemické složení	Hodnoty chemického složení popílku	
	před procesem ST	po procesu ST
CaO	1,4 – 12	1,79
SiO ₂	55 – 61	59,8
Al ₂ O ₃	15 – 25	23,8
Fe ₂ O ₃	5 – 10,9	7,35
SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	78 – 91	90,9
Na ₂ O	0,1 – 0,7	0,14
K ₂ O	0,5 – 2,2	0,56
Alkálie	0,5 – 0,8	0,51
vlhkost	0,0 – 0,3	0,21
ztráta žíháním	0,7 – 2,6	0,91

Proces ST se pro odstranění amoniaku v popílkem jeví jako velice účinný a spolehlivý nástroj. Může být instalován samostatně nebo ve spojení s technologií pro oddělení nedopalu. Získaný amoniak se pak může recyklovat a v dalším procesu ST znovu použít. (32)

6 Legislativní požadavky

Tato kapitola bude věnována legislativním požadavkům, které jsou kladeny na vedlejší energetické produkty. Současná legislativa je značně komplikovaná, neboť požadavky na ochranu zdraví lidí a životní prostředí hodnotí jak z legislativních požadavků vztahujících se na odpady, tak i stavební výrobky nebo chemické látky. Pro každou oblast platí různé právní předpisy

6.1 Legislativní předpisy – stavební výrobek

Pokud jsou vedlejší energetické produkty uváděné na trh jako stavební výrobky, podléhají požadavkům stanovených v **zákoně č. 22/ 1997 Sb., o technických požadavcích na výrobky a o změně a doplnění některých zákonů**. Zákon stanovuje technické požadavky na výrobky, které by mohly ohrozit zdraví nebo bezpečnost osob, majetek nebo přírodní prostředí. Podle § 12 odst. 1 písm. a) tohoto zákona vláda nařízeními stanoví výrobky, které představují míru ohrožení oprávněného zájmu a u kterých proto musí být posouzena shoda jejich vlastností s požadavky technických předpisů (dále jen „stanovené výrobky“).

Technické požadavky na stavební výrobky upravuje **NV č. 163/2002 Sb., kterým se stanoví technické požadavky na stavební výrobky, ve znění nařízení vlády č. 312/2005 Sb.** Postup posuzování shody dle toho nařízení se vztahuje pouze na výrobky, pro které neexistují nebo nejsou dosud platné harmonizované technické normy. Pokud pro výrobek existují normy, které konkretizují základní požadavky z hlediska jeho použití a jeho vlastnosti jsou s těmito normami v souladu, provádí se posuzování shody na základě těchto norem. V případě, že vlastnosti výrobků nejsou v souladu s určenými normami nebo tyto normy nekonkretizují z hlediska jeho určeného použití základní požadavky, zajistí výrobce nebo dovozce technická zjištění vlastností výrobků autorizovanou osobou, na jehož základě pak autorizovaná osoba vydá stavební technické osvědčení, kterým vymezuje technické vlastnosti výrobků ve vztahu k základním požadavkům na stavby podle toho, jakou úlohu mají výrobky ve stavbě plnit. Výrobce nebo dovozce je povinen vypracovat technickou dokumentaci, která je nezbytná pro posouzení shody výrobku s technickými požadavky obsaženými v určených normách nebo v technických předpisech nebo

ve stavebním technickém osvědčení. Postup posuzování shody jednotlivých výrobků dle jejich použití je vyznačen v příloze č. 2 tohoto nařízení. (24) (25)

Nařízení Evropského parlamentu a Rady Evropské unie č. 305/2011

Vedlejší energetické produkty, které jsou v podobě stavebních výrobků uváděné na trh, musejí být v souladu s nařízením Evropského parlamentu a Rady Evropské unie č. 305/2011 (CPR) ze dne 9. března 2011.

Všechny stavební výrobky, které jsou uvedené na trh, musí nést označení CE, nově od 1. 7. 2013 je k tomuto označení požadováno dle CPR připojit tzv. prohlášení o vlastnostech, které nahrazuje ES prohlášení o shodě podle nařízení vlády č. 190/2002 Sb. a směrnice Rady č. 89/106/EHS (CPD), bez tohoto dokumentu, není možné označení CE vystavit.

Prohlášení o vlastnostech dle nařízení EP a Rady č. 305/2011 (CPR), lze vydat pouze u stavebních výrobků, na které se vztahuje harmonizovaná technická norma nebo evropské technické posouzení (ETA) na základě evropského dokumentu pro posuzování (EAD).

ETA se vydává na základě žádosti výrobce pro výrobky, pro které neexistují harmonizované normy nebo které se od nich podstatně liší. Do 30. 6. 2013 platil podle směrnice Rady 89/106/EHS (CPD) a nařízení vlády č. 190/2002 Sb. dokument ETA – Evropské technické schválení, který vydávala Evropská organizace pro technické schválení (EOTA).

Od 1. 7. 2013 se dle nařízení EP a Rady č. 305/2011 (CPR) se místo Evropského technického schválení, vydává dokument evropské technické posouzení na základě Evropského dokumentu pro posuzování (EAD), na jehož základě výrobce vypracuje prohlášení o vlastnostech a zajistí výrobek označením CE.

V dokumentu ETA jsou obsažené následující informace:

- obecné informace o výrobci a typu výrobku,
- popis výrobku a jeho zamyšlené použití,
- vlastnosti výrobků a odkazy na metody použité pro jeho posouzení,
- použité systémy posouzení a ověření stálosti vlastností (AVCP),
- technické podrobnosti nezbytné pro provedení AVCP (26) (27)

EAD se vypracovává za účelem vydání evropského technického posouzení (ETA), který nesmí být podle CPR bez předchozího evropského dokumentu pro posuzování (EAD) vydán.

V dokumentu EAD jsou obsažené následující informace:

- obecné informace o předmětu a použití,
- seznam základních charakteristik odpovídajících zamýšlenému použití výrobků předpokládanému výrobcem a odsouhlasených mezi výrobcem a TAB,
- metody posuzování vlastností stavebního výrobku,
- odkaz na příslušné posouzení a ověření stálosti vlastností (AVCP),
- předpoklady pro posouzení vlastností, identifikaci stavebního výrobku,
- doporučené dokumenty jako jsou jiné EADs, normy, technické zprávy atd.

Od 1. 7. 2013 se podle nařízení EP a Rady č. 305/2011 (CPR) provádí posuzování a ověřování stálosti vlastností, podle kterých výrobce posuzuje a ověřuje stálost vlastností ve vztahu k základním charakteristikám stavebních výrobků. V CPR je uvedeno pět systémů (1+, 1, 2+, 3 a 4) podle kterých se posuzování a ověřování stálosti vlastností provádí. Komise pak pro daný výrobek v mandátech pro harmonizované normy a v evropských dokumentech pro posouzení (EAD) stanoví vhodný systém pro použití.

Do 30. 6. 2013 se místo termínu „posuzování a ověřování stálosti vlastností“ používal podle nařízení vlády č. 190/2002 Sb. a směrnice Rady č. 89/106/EHS (CPD) termín „prokazování (posuzování) shody“.

Výrobci jsou podle nařízení EP a Rady č. 305/2011 (CPR) povinni pro stavební výrobek vypracovat dokument prohlášení o vlastnostech, to znamená, že při uvádění výrobku na trh, musí výrobek kromě označení CE obsahovat i zmiňované prohlášení, to je povinné ve všech státech EU.

To je možné pouze v případě, kdy se na stavební výrobek vztahuje harmonizovaná technická norma nebo pokud je výrobek v souladu s evropským technickým posouzením (ETA). Výrobce není povinný, při uvádění výrobků na trh, vypracovat prohlášení o vlastnostech pouze tehdy, je-li výrobek vyroben buď jednotlivě nebo nesériově na zakázku, případně na staveništi za účelem zabudování do budované stavby nebo tehdy, jestliže je vyroben tradičním nebo

historickým způsobem za účelem rekonstrukce památkově chráněných budov. Výrobce nese plnou odpovědnost za údaje, které jsou v dokumentu uvedené.

Kopie prohlášení o vlastnostech musí být poskytnuta buď v tištěné, nebo elektronické podobě. Výrobci mohou na svých webových stránkách zveřejňovat prohlášení pouze tehdy, je-li podle nařízení Komise v přenesené pravomoci (EU) č. 157/2014 ze dne 30. října 2013 zajištěno, že se obsah tohoto prohlášení na internetové stránce nebude měnit, že webová stránka bude zdarma a nepřetržitě přístupná po dobu nejméně deseti let od uvedení stavebního výrobku na trh.

Označení CE lze být k výrobku připojeno pouze tehdy, je-li u něj vypracován dokument prohlášení o vlastnostech. Označení CE potvrzuje shodu stavebního výrobku s vlastnostmi, které jsou uvedeny v prohlášení o vlastnostech, a kterým musí být každý výrobek před uvedením na trh označen. (27)

Další důležité právní předpisy upravující hygienické a ekologické požadavky:

- zákon č. 258/2000 Sb., o ochraně veřejného zdraví a o změně některých souvisejících zákonů,
- vyhláška č. 6/2003 Sb., kterou se stanoví hygienické limity chemických, fyzikálních a biologických ukazatelů pro vnitřní prostředí pobytových místností některých staveb,
- zákon č. 18/1997 Sb. o mírovém využívání jaderné energie a ionizujícího záření a o změně a doplnění některých zákonů,
- vyhláška č. 499/ 2005 Sb., kterou se mění vyhláška Státního útvaru pro jadernou bezpečnost č. 307/2002 Sb., o radiační ochraně,
- zákon č. 17/1992 Sb., o životním prostředí,
- zákon č. 100/2001 Sb., o životním prostředí. (28)

6.2 Legislativní předpisy – odpad

Způsob využívání a zpracování odpadů se řídí podle požadavků zákona č. 185/2001 Sb., o odpadech a o změně některých dalších zákonů, ve znění pozdějších předpisů a vyhlášky Ministerstva životního prostředí č. 294/2005 Sb., o podmínkách ukládání odpadů na skládky a jejich využívání na povrchu terénu a změně vyhlášky č. 383/2001 Sb., o podrobnostech nakládání s odpady, ve znění pozdějších předpisů, která zohledňuje požadavky uvedené ve vyhlášce č. 376/2001 Sb., o hodnocení nebezpečných vlastností odpadů a vyhlášky

č. 502/2004 Sb., kterou se mění vyhláška Ministerstva životního prostředí a Ministerstva zdravotnictví č. 376/2001 Sb., o hodnocení nebezpečných vlastností odpadů.

Podle vyhlášky Ministerstva životního prostředí č. 294/2005 Sb., o podmínkách ukládání odpadů na skládky a jejich využívání na povrchu terénu a změně vyhlášky č. 383/2001 Sb., o podrobnostech nakládání s odpady, ve znění pozdějších předpisů, je nutné u odpadu sledovat obsah škodlivin ve vodném výluhu, obsah škodlivin v sušině a provádět zkoušky akutní toxicity. Technické normy pro analytické stanovení jsou uvedeny v příloze č. 12 této vyhlášky.

Při posuzování vlivů na životní prostředí je potřeba vycházet ze zákona č. 100/2001 Sb., o posuzování vlivů na životní prostředí a zákona č. 17/1992 Sb., o životním prostředí. (28) (29)

6.3 Legislativní předpisy – chemická látka

Vedlejší energetické produkty, které jsou vyráběné nebo dovážené na území Evropské unie, resp. Evropského hospodářského prostoru, musejí být registrovány podle nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 1907/2006 o registraci, hodnocení, povolování a omezování chemických látek, o zřízení Evropské agentury pro chemické látky (nařízení REACH) ze dne 18. prosince 2006.

Registrace je povinná u všech chemických látek, tedy i vedlejších energetických produktů, které vznikají chemickou reakcí (oxidací - hořením) v množství 1 tuny nebo větším za rok. Celý proces registrace zabezpečuje pro všechny země Evropské unie Evropská chemická agentura (ECHA) sídlící v Helsinkách. Sem podávají producenti elektronickou cestou své žádosti o registraci, která je pak ze strany ECHA podrobena kontrolním procesům. Pro každou registrovanou látku musí být vypracován registrační dokument, který obsahuje údaje o fyzikálních, fyzikálně-chemických, toxikologických a ekotoxikologických vlastnostech, zprávu o chemické bezpečnosti a bezpečnostní list.

Aby nedocházelo ke zdvojování studií, zejména testů na obratlovcích, které se nesmí, pokud již existují, podle nařízení REACH opakovat jsou producenti konkrétní látky sdruženi ve Fóru pro výměnu informací (SIEF). (30)

S cílem zajistit jednotný přístup procesu registrace dle nařízení REACH se musí producenti vedlejších energetických produktů v rámci SIEF dohodnout na jednotné klasifikaci látky.

Pro každou registrovanou látku musí být na základě testů a zkoušek, vypracován Substance Identification Profile (SIP), ve kterém jsou uvedeny vstupní suroviny procesu, technologie a postup výroby, chemické složení a koncentrační rozmezí pro jednotlivé složky. Pokud látka splňuje všechny parametry, které jsou uvedené v SIP, může být v rámci společného předložení zaregistrována.

Podle nařízení REACH jsou vedlejší energetické produkty vyráběné v množství větším než 1000 t/rok, z toho důvodu se v registrační dokumentaci požaduje uvést veškeré informace o fyzikálně-chemických, toxikologických a ekotoxikologických vlastnostech, které jsou definovány v přílohách VII-X nařízení REACH.

Výrobci a dovozci v rámci SIEF, resp. konsorcií vypracují registrační dokumentaci, kterou jménem všech členů předloží Evropské chemické agentuře (ECHA) vybraný dovozce nebo výrobce, tzv. Lead Registrant. Žádost je pak ze strany ECHA podrobena kontrolním procesům, na základě kterých žádost přijme nebo zamítne. Pokud je registrace úspěšná, připojí se k ní další členové konsorcií se svými individuálními registracemi. Po úspěšné registraci a zaplacení registračního poplatku, obdrží výrobce pro daný produkt registrační číslo, které ho opravňuje na území Evropské unie, resp. Evropského hospodářského území vyrábět a používat. (30)

Tabulka 10: Registrované vedlejší energetické produkty dle nařízení REACH (31)

Označení	EC číslo	Energetické produkty
Ashes (residues), coal	931-322-8	popílek, struska a škvára z klasického spalování uhlí
Ashes (residues), plant	297-049-5	popílek, struska a škvára ze spalování čisté biomasy
FBC Ash	931-257-5	úletový a ložový popel z fluidního spalování uhlí
Calcium Sulfate	231-500-3	síran vápenatý a energosádrovec
SDA Produkt	931-259-6	produkt polosuché metody odsíření kouřových spalin

Ashes (residues), coal

Jako Lead Registrant podala žádost na ECHA německá společnost EVONIK Steag GmbH za spolupráce evropského konsorcia Ash-Reach Consortium, polského konsorcia UPS a Asociace pro využití energetických produktů ASVEP.

Ashes (residues), plant

Žádost o registraci byla zaslána společností ČEZ, a.s.

FBC Ash

Lead Registrantem byla polská společnost UTEX CENTRUM (konsorcium UPS).

Calcium Sulfate

Žádost o registraci podal Saint Gobain Placo Iberica ve spolupráci s belgickým konsorciem Eurogypsum.

SDA Produkt

Jako Lead Registrant byla zvolena polská společnost UTEX CENTRUM (konsorcium UPS).

Po vyhodnocení nejsou výše uvedené energetické produkty brány jako látky nebezpečné pro lidské zdraví a životní prostředí, z toho důvodu pro výrobce nevyplývá povinnost dodávat s látkou bezpečnostní list. (31)

7 Stav využívání energetických produktů

7.1 Zhodnocení vedlejších energetických produktů

Silné stránky	Slabé stránky
náhrada primárních přírodních surovin	náklady na dopravu
nízká pořizovací cena	malá informovanost o vlastnostech
využití v pozemních komunikacích	ukládání na skládky
využití při rekultivacích skládek a	nepřetržitý odběr
využití ve stavebním průmyslu	

Mezi silné stránky lze považovat:

Mezi silné stránky se řadí možnost využívání vedlejších energetických produktů jako náhradu primárních přírodních surovin, např. vápenec, slínek, kámen atd.). Nahrazení přírodních materiálů druhotnými surovinami vede ke snižování emise oxidu uhličitého, šetří primární přírodní zdroje, snižují se náklady na jejich těžbu a ekologické zatížení spojené z jejich dobýváním. Popílký vzniklé ze spalování uhlí se mohou používat jako částečná náhrada slínku při výrobě cementu. Energosádrovec jako vedlejší produkt z odsiřování kouřových spalin metodou mokré vápencové vypírky může částečně nebo úplně nahradit přírodní vápenec, který se na území České republiky těží pouze v Koběřicích u Opavy.

Vzhledem k nízké pořizovací ceně, která se pohybuje řádově v desítkách korun za tunu, je využívání vedlejších energetických produktů z ekonomického hlediska vysoce přínosné.

Další silnou stránkou využívání vedlejších energetických produktů je v oblasti stavebního průmyslu. Ve stavebním průmyslu nacházejí široké uplatnění převážně ve výrobě cementu, betonu, cihlářských a keramických výrobků, umělého lehkého kameniva, pórobetonu, při výrobě malt a tmelů atd.

Perspektivní využití energetických produktů lze považovat v oblasti pozemního stavitelství, zejména při budování silnic, železnic, dálnic, kdy se tyto produkty uplatňují při výrobě podkladních vrstev nebo jako materiál pro stabilizaci násypů pozemních komunikací. (33)

Mezi slabé stránky lze považovat:

Limitujícím faktorem, který brání většímu využívání energetických produktů, přestože je jejich pořizovací cena nízká, jsou vysoké náklady na jejich dopravu. Z tohoto důvodu je v mnoha případech ekonomicky výhodnější použití primárních zdrojů namísto druhotných surovin. Vysoké náklady na dopravu brání většímu rozvoji zahraničního obchodu, ten je omezen pouze na nejkvalitnější popílků, které se vyvážejí většinou železniční dopravou na okolních zemích.

Další nevýhodou je nesplnění kvalitativní požadavků, které jsou na vedlejší energetické produkty kladeny. Vzniklé produkty jsou pak podle podmínek stanovených zákonem o odpadech ukládány na odkaliště. Nevyužité energetické produkty, které jsou takto ukládány, způsobují zátěž jak po stránce ekologické, tak i po stránce ekonomické. Finanční náklady spojené s rekultivací odkališť nejsou malé, pohybují se řádově v desítkách někdy až stovkách milionů korun. Například elektrárna Tušimice vynaložila na rekultivaci uložistiště Vysočany, Tušimice a Stodola přibližně 200 mil. Kč.

Mezi další slabé stránky je možné zařadit nízkou kapacitu sil pro skladování energetických produktů a to jednak vzhledem k tomu, že v zimním období je produkce vedlejších energetických produktů výrazně vyšší než v letním období, avšak zájem o tyto produkty ze strany odběratelů je naopak vyšší v období letním a jednak z velkého množství vyprodukovaných popílků, které je nutné skladovat pouze v zásobních silech, protože je není možné volně skladovat. Z těchto důvodů by bylo přínosné zvýšení kapacity sil pro jejich uskladnění během zimního období.

Podle hodnot poskytnutých od Českého statistického úřadu se na území České republiky v roce 2012 vyprodukovalo přibližně 12 mil. tun vedlejších energetických produktů, využito jich bylo jen kolem 20 %. Nízké procento využití může být dle mého názoru způsobeno nedostatečnou informovaností o vlastnostech energetických produktů u veřejnosti (odběratelé, zpracovatelé), která na tyto produkty pohlíží spíše jako na odpad než druhotnou surovinu. Nezájem veřejnosti má za následek snížení poptávky a tím spojené nízké procento jejich využití.

Tento problém by mohlo částečně vyřešit nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 1907/2006 o registraci, hodnocení, povolování a omezování chemických látek a o zřízení Evropské agentury pro chemické látky, známé také

pod názvem nařízení REACH. Podle tohoto nařízení byly všechny energetické produkty, které jsou uváděné na trh, a které splnění parametry v registrační dokumentaci, zhodnoceny jako látky, které nemají žádné negativní vlivy na lidské zdraví ani na životní prostředí. (33)

7.2 Návrh možností pro vyšší využívání

K zajištění vyššího rozvoje energetických produktů na trhu by mohlo posloužit zavedení určitých opatření, zejména v oblasti administrativní a ekonomické, které by zvýšily zájem zpracovatelů o jejich využívání.

Možné způsoby řešení:

- snížená sazba DPH na výrobky vyrobené z vedlejších energetických produktů, které by tímto způsobem zvýšily konkurenceschopnost vůči výrobkům vyrobených z primárních surovin,
- vyšší poplatky za ukládání na skládky,
- při státních zakázkách zavést povinnost využít určitý podíl těchto produktů, např. při budování pozemních komunikací a přednostně nakupovat výrobky, které jsou z těchto produktů vyrobené,
- při výběrových řízeních státních zakázek nastavit podmínky, které by zvýhodňovaly firmy, které zpracovávají druhotné suroviny,
- při budování dopravní infrastruktury v okolí elektráren a tepláren zavést povinnost využít určitý podíl energetických produktů.
- vyšší propagace vedlejších energetických produktů (informační kampaně na jejich podporu, odborné semináře,
- zvýšení informovanosti veřejnosti o vlastnostech a možnostech jejich využití jako náhrady za primární zdroje. (34)

7.3 Prognóza vývoje

Produkci vedlejších energetických produktů ovlivňuje celá řada faktorů, proto jejich vývoj nelze jednoznačně určit. Při plnění požadavků na zdokonalování technologií vedoucích ke snížení emisí skleníkových plynů pro zajištění ochrany životního prostředí, by se jejich produkce mohla zvyšovat. Nicméně podle návrhu

státní energetické koncepce České republiky, by mělo dojít k posílení výroby elektrické energie z jaderných elektráren a z obnovitelných zdrojů. V České republice se na výrobu elektrické energie v současné době podílí přibližně z 60 % uhelné elektrárny. V budoucnu by však měl jejich podíl ze současných 60 % poklesnout až na 20 %. Naopak výroba elektřiny z jaderných elektráren by měla stoupnout až na 60 %. Útlumem uhelné energetiky by tedy produkce vedlejších energetických produktů poklesla.

Významným faktorem je i cena elektrické energie. S rostoucí cenou bude snaha o snížení její spotřeby, která povede k nižší výrobě elektřiny a tím i energetických produktů.

Pro zajištění vyššího rozvoje je třeba minimalizovat faktory, které brání většímu rozvoji na trhu. Odstranit předsudky o energetických produktech, které jsou stále ve velké míře brány jako odpad nikoliv jako druhotná surovina. Zvýšení kapacity v zásobních silech pro skladování během zimního období, kdy je poptávka nejnižší.

Prioritně by měly být využívány ve stavebním průmyslu jako materiál při výrobě betonu, cementu, pórobetonu, cihlářských a keramických výrobků, umělého lehkého kameniva, pro budování pozemních komunikací atd. V případě nižší poptávky je využít jako materiál pro vyplňování vytěžených důlních prostor, k rekultivaci a asanaci odkališť. (33) (35)

7.4 Doporučené směry dalšího vývoje

Jak už již bylo zmíněné, snahou státní energetické koncepce ČR je v budoucnu omezit výrobu elektrické energie z uhelných elektráren, což povede ke snížení produkce vedlejších energetických produktů. Redukce podílu uhlí na výrobě energie bude mít dopad na oblast stavebního průmyslu, kde se tyto produkty používají buď jako náhrada přírodní suroviny nebo z důvodu zlepšení výsledných vlastností stavební hmoty nebo výrobku. Řešením toho problému by mohlo být využití popílků ze spalování biomasy, které se v současné době používají spíše jako hnojiva v zemědělství nebo z jejich recyklace ze starých úložišť. S ohledem na fakt, že popílků z uhlí bude ubývat, doporučuji se výzkumně zaměřit na popílků z biomasy, které by ve stavebnictví mohly být jejich možnou náhradou. Na základě laboratorního zkoušení jejich vlastností, by pak bylo možné posoudit, jaký vliv by mělo jejich použití ve stavební hmotě či výrobku.

Závěr

V teoretické části bakalářské práce byly popsány jednotlivé technologie spalovacích procesů, které jsou používány v energetických zařízeních a během nichž vznikají v důsledku spalování uhlí tuhé zbytky, které jsou označovány jako vedlejší energetické produkty. Rešerše byla zaměřena zejména na vlastnosti těchto produktů z různých typů spalovacích zařízení a možnosti jejich využití v oblasti stavebního průmyslu. Spalováním uhlí během výroby elektrické nebo tepelné energie unikají do ovzduší emise SO_x a NO_x , které negativně ovlivňují životní prostředí a zdraví člověka. V práci byly uvedeny možné technologie vedoucí k jejich snížení.

V praktické části byla rozvinuta problematika denitrifikace spalín pomocí metod selektivní katalytické (SRC) a selektivní nekatalytické redukce (SNCR). Po procesech SRC a SNCR využívající jako reakční činidlo čpavek, je ve vzniklých popílcích vždy nějaké množství zbytkového čpavku, které může představovat problém při výrobě betonu. Řešení našla společnost Separation Technologies (LLC), který vyvinula postup, jež umožňuje odstranit z kontaminovaného popílku až 90 % čpavku, aniž by se nějak výrazně změnilo jeho chemické složení.

Na základě studií odborné literatury bylo provedeno zhodnocení vedlejších energetických produktů z hlediska jejich využití. Hlavní uplatnění našly v oblasti stavebního průmyslu. Výhoda použití těchto produktů při výrobě stavebních hmot spočívá v částečné nebo úplné náhradě přírodní suroviny, což je velice přínosné jak z hlediska ekologického, tak i ekonomického, neboť se tím minimalizují náklady a zatížení životního prostředí spojené s jejich těžbou. Naproti tomu existuje celá řada faktorů, které brání vyššímu rozvoji využití. Jedním z faktorů je i složitá a nejednoznačná legislativa, kdy je pro hodnocení vlivů na lidské zdraví nebo životní prostředí potřeba vycházet buď z požadavků legislativy vztahující se na odpady nebo stavební výrobky či chemickou látku. Dalším možným problémem je konzervativní přístup potenciálních zpracovatelů, kteří na tyto výrobky stále pohlíží jako na odpad nikoliv druhotnou surovinu. To by mohlo částečně vyřešit nařízení REACH, podle kterého jsou všechny registrované energetické produkty uváděné na trh zhodnoceny jako látky, které při správném použití nemají žádný negativní vliv na životní prostředí ani na lidské zdraví.

Seznam použitých zdrojů

- (1) MINISTERSTVO PRŮMYSLU A OBCHODU. Politika druhotných surovin České republiky [online]. (cit. 2014-01-17). Dostupné z: download.mpo.cz/get/49314/55617/604347/priloha001
- (2) REGIONÁLNÍ ROZVOJOVÁ AGENTURA ÚSTECKÉHO KRAJE, a.s. Analýza využívání stavebních odpadů, odpadů z těžby a energetických odpadů, predikce poptávky po jejich využití. (online). 2003. (cit. 2014-01-17). Dostupné z: http://www.kr-ustecky.cz/VismoOnline_ActionScripts/File.ashx?id_org=450018&id_dokumenty=1643058
- (3) Využití vedlejších energetických produktů. In: cez (online). (cit. 2014-01-17). Dostupné z: <http://www.cez.cz/cs/odpovedna-firma/zivotni-prostredi/programy-snizovani-zateze-zp/vyuziti-vedlejsich-produktu-uhelnych-elektren.html>
- (4) FÉČKO, P., M. KUŠNIEROVÁ, B. LYČKOVÁ, V. ČABLÍK a A. FARKAŠOVÁ. Popílky. VŠB-TU Ostrava, 2003, s. 9-43. ISBN 80-248-0327-5
- (5) VÝZKUMNÉ ENERGETICKÉ CENTRUM VŠB – TU OSTRAVA. Charakteristika paliv. (online). (cit. 01-21). Dostupné z: <http://vec.vsb.cz/cs/doc/charakteristiky.pdf>
- (6) Něco málo o spalování. In: Schiedel (online). (cit. 2014-02-10). Dostupné z: <http://www.schiedel.cz/cz/neco-malo-o-spalovani>
- (7) Vlastnosti popelů z biomasy v závislosti na procesu spalování. (online). (cit. 2014-02-11). Dostupné z: http://media0.nolimit.cz/files/media0:50fdb8172a111.pdf.upl/Biomasa_-_popel.pdf
- (8) BALÁŠ, M., M. LISÝ a J. MOSKALÍK. Kotle na tuhá paliva. In: TZB-info (online). 2012. (cit. 2014-02-11). Dostupné z: <http://vytapani.tzb-info.cz/kotle-kamna-krby/8438-kotle-2-část>
- (9) BYDŽOVSKÝ, Jiří. Vybrané statě z technologie stavebních hmot: Modul 01. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, 2008, s. 35.
- (10) Výroba elektrické energie. In: Energyweb (online). (cit. 2014-02-18). Dostupné z: http://www.energyweb.cz/web/index.php?display_page=2&subitem=1&ee_chapter=2.5.3
- (11) Fluidní spalování. In: Energyweb (online). (cit. 2014-02-18). Dostupné z: http://www.energyweb.cz/web/index.php?display_page=2&subitem=2&slovník_page=fluid_spal.html

- (12) DROCHYTKA R., V. ČERNÝ. Popílký jako kvalitní surovina pro stavební hmoty. Odpadové fórum č. 10. (online). 2011. (cit. 2014-02-20)
Dostupné z:
<http://www.odpadoveforum.cz/upload/pageFiles/10-2011-pdf.pdf>
- (13) DROCHYTKA, Rostislav a Pavla Matulová. Lehké stavební látky: Modul 01. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, 2006, s. 61-63
- (14) Oxidy Síry. In: IRZ (Online). (cit. 2014-03-27). Dostupné z:
http://www.irz.cz/repository/latky/oxidy_siry.pdf
- (15) Technologie pro snižování emisí SO₂ a NO_x. In: CEZ (Online). (cit. 2014-03-27). Dostupné z:
http://www.cez.cz/edee/content/file/static/encyklopedie/encyklopedie-energetiky/02/technologie_5.html
- (16) Referenční dokument o nejlepších dostupných technikách pro velká spalovací zařízení. In: IPPC (Online). (cit. 2014-04-02). Dostupné z:
<http://www.ippc.cz/dokumenty/DC0068>
- (17) Polosuchá metoda odsíření. In: Slavex (Online). (cit. 2014-04-15). Dostupné z: http://www.slavex.cz/odsireni_metoda-polosucha.html
- (18) Zapletal, František a Miroslav Vlasák. Cesta ke snižování emisí do ovzduší z velkých spalovacích zařízení (LPC) po implementaci směrnice o průmyslových emisích (IED). EIA – IPPC – SEA č. 2 (Online). 2012. (cit. 2014-04-10). Dostupné z:
[http://www.mzp.cz/osv/edice.nsf/F117310440854F21C1257A050043322C/\\$file/EIA_02_2012_final.pdf](http://www.mzp.cz/osv/edice.nsf/F117310440854F21C1257A050043322C/$file/EIA_02_2012_final.pdf)
- (19) Ochrana ovzduší. In: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze (Online). (cit. 2014-04-02). Dostupné z:
<http://www.vscht.cz/uchop/udalosti/skripta/1ZOZP/ovzdusi/viden.htm>
- (20) BIBORA, Petr. Energosádrovec, anhydrit a možnosti jejich využití. Odpadové fórum č. 4 (Online) 2010. (cit. 2014-04-19). Dostupné z:
<http://www.odpadoveforum.cz/upload/pageFiles/4-2010-pdf.pdf>
- (21) Oxidy dusíku (NO_x/NO₂). In: IRZ (Online). (cit. 2014-04-05). Dostupné z:
http://www.irz.cz/repository/latky/oxidy_dusiku.pdf
- (22) Referenční dokument o nejlepších dostupných technologiích spalování odpadu (Online). 2005. (cit. 2014-05-03). Dostupné z:
[http://www1.sysnet.cz/___C12572EA0043144E.nsf/\\$pid/CPRJ6VJEVRS7/\\$FILE/PREKLAD_WI_BREF_Final.pdf](http://www1.sysnet.cz/___C12572EA0043144E.nsf/$pid/CPRJ6VJEVRS7/$FILE/PREKLAD_WI_BREF_Final.pdf)
- (23) Je SNCR na úrovni dnešní techniky? In: Isengmont (Online). (cit. 2014-05-23). Dostupné z:
<http://www.isengmont.sk/files/11.pdf>

- (24) ČESKO. Zákon č. 22 ze dne 24. ledna 1997 o technických požadavcích na výrobky a o změně a doplnění některých zákonů. In: Sbírka zákonů České republiky. Dostupné také z:
<http://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:7tmlpGXtNQkJ:www.mvcr.cz/soubor/sb154-08-pdf.aspx+&cd=2&hl=cs&ct=clnk&gl=cz>
- (25) ČESKO. Nařízení vlády č. 163 ze dne 6. března 2002, kterým se stanoví technické požadavky na vybrané stavební výrobky. In: Sbírka zákonů České republiky. Dostupné také z:
http://www.google.cz/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&ved=0CCoQFjAA&url=http%3A%2F%2Faplikace.mvcr.cz%2Fsbirka-zakonu%2FViewFile.aspx%3Ftype%3Dc%26id%3D3886&ei=7B6FU-_YMciV7Abj9YHACg&usg=AFQjCNGwnGh32dycn0sQAAzjX9_f_mNHUA
- (26) Prohlášení o vlastnostech a náležitosti označení CE podle CPR. In: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví (online). (cit. 2014-03-27). Dostupné z:
http://www.sgpstandard.cz/editor/unmz/?u=stav_vyr/1_10_ce.htm
- (27) Termíny a vysvětlivky týkající se uvádění stavebních výrobků na trh. In: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví (online). (cit. 2014-03-27). Dostupné z:
http://www.sgpstandard.cz/editor/unmz/?u=unmz/uvod/prirucky/terminologie.htm#_Toc332358201
- (28) LEDEROVÁ, J., I. CHROMKOVÁ, M. VYVÁŽIL a Ž. PRŮDKOVÁ. Navrhnout a ověřit nové a dosud neaplikované způsoby využití vedlejších energetických produktů pro ostatní odvětví průmyslu. In: Vysoká škola hornicko-geologická fakulta, VŠB-TU OSTRAVA. (Online). 2006. (cit. 2014- 04-15). Dostupné z:
http://www.hgf.vsb.cz/export/sites/hgf/cvvp/cs/vysledky/zpravy/dilci_zprava_I_etapa_2006.pdf
- (29) Vyhláška MZP č. 294/2005 Sb., o podmínkách ukládání odpadů na skládky a jejich využívání na povrchu terénu a změně vyhlášky č. 383/2001 Sb., o podrobnostech nakládání s odpady. In: Sbírka zákonů České republiky. Dostupné také z:
[http://www.mzp.cz/www/platnalegislativa.nsf/d79c09c54250df0dc1256e8900296e32/96F060C6A3D87823C125708F00317B16/\\$file/294-05%20-%20odpady%20na%20skl%C3%A1dky.pdf](http://www.mzp.cz/www/platnalegislativa.nsf/d79c09c54250df0dc1256e8900296e32/96F060C6A3D87823C125708F00317B16/$file/294-05%20-%20odpady%20na%20skl%C3%A1dky.pdf)
- (30) MEJSTRÍK, Viktor. Testování energetických produktů podle nařízení REACH. Odpadové fórum č. 10. (online). 2011. (cit. 2014-03-02)
Dostupné z:
<http://www.odpadoveforum.cz/upload/pageFiles/10-2011-pdf.pdf>

- (31) DONÁT, Pavel. Registrace energetických produktů podle nařízení REACH. Odpadové fórum č. 10. (online). 2011. (cit. 2014-02-20)
Dostupné z:
<http://www.odpadoveforum.cz/upload/pageFiles/10-2011-pdf.pdf>
- (32) BITTNER, J., S. GASIOROWSKI a F. HRACH. Removing Ammonia from Fly Ash, Separation Technologies, LLC 101 Hampton Avenue, Needham, Massachussetts, USA
- (33) Strategický analytický dokument pro oblast využívání druhotných surovin. In: Sdružení výkupců a zpracovatelů druhotných surovin. (online). 2011. (cit. 2014-03-12). Dostupné z:
<http://www.svds.cz/userfiles/files/priloha001.pdf>
- (34) Surovinová politika České Republiky. In: Ministerstvo průmyslu a obchodu. (online). 2012. (cit. 2014-03-12). Dostupné z:
<http://www.spov.org/data/files/surovinovapolitika072012.pdf>
- (35) Aktualizace státní energetické koncepce. In: Ministerstvo průmyslu a obchodu. (online). 2012. Dostupné z:
<http://download.mpo.cz/get/47607/53721/595041/priloha001.pdf>.

Seznam tabulek

Tabulka 1:	Charakteristika přeměn uhlí po spálení (4).....	14
Tabulka 2:	Mineralogické složky popílků (4).....	20
Tabulka 3:	Charakteristické složení popílků (4).....	21
Tabulka 4:	Průměrné chemické složení popílků z klasického a fluidního spalování (4).....	21
Tabulka 5:	Možnosti využití popílku ve stavebnictví (12).....	22
Tabulka 6:	Srovnání procesu SCR a SNCR (23).....	37
Tabulka 7:	Změna nákladů na provoz a provozní prostředky ve spalovně GMVA Niederrhein GmbH (4 x 25 t/h) (23).....	38
Tabulka 8:	Typické hodnoty amoniaku v komerčně dostupných popílcích (32).....	40
Tabulka 9:	Chemické vlastnosti popílku (32).....	41
Tabulka 10:	Registrované vedlejší energetické produkty dle nařízení REACH (31).....	47

Seznam obrázků

Obrázek 1:	Graf prvkového složení hořlaviny (5).....	13
Obrázek 2:	Schéma tepelné elektrárny s klasickým spalováním (10).....	18
Obrázek 3:	Schéma tepelné elektrárny s fluidním spalováním (11).....	19
Obrázek 4:	Schéma technologického procesu (16).....	28
Obrázek 5:	Vztah mezi snížením oxidu dusíku, únikem čpavku a reakční teplotou (22).....	35